

**Brandinduzierter Schwermetalltransport und Einfluß
auf die Bildung und das Ausbreitungsverhalten
von PAK und PCDD/F**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte
D i s s e r t a t i o n

von
Matthias Wobst
aus Braunschweig

1. Referent: Prof. Dr. mult. Dr. h.c. A. M. Bahadır

2. Referent: Prof. Dr. R. Marutzky

eingereicht am: 8. Februar 2001

mündliche Prüfung (Disputation) am: 24. April 2001

Die Vernunft ist ein Licht.
Davon will und soll die Natur erleuchtet,
jedoch nicht in Brand gesteckt werden.

Giacomo Leopardi (1798-1837)

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch den Mentor der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Wichmann H., Sprenger R., Wobst M., Bahadir M. (2000): Combustion induced transport of heavy metals in the gas phase - a review, Fresenius Envir. Bull **9**, 1-2, 72-125.

Wichmann H., Sprenger R., Wobst M., Bahadir M. (2000): Brandinduzierter Schwermetalltransport in der Gasphase - Eine Literaturstudie, Fortschritt-Berichte VDI, 223, Umwelttechnik.

M. Wobst, H. Wichmann, M. Bahadir (2001): Distribution behavior investigated in a laboratory scale incinerator, Chemosphere, in Druck.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1998 bis Oktober 2000 am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der Technischen Universität Braunschweig unter Leitung von Prof. Dr. mult. Dr. h.c. M. Bahadir angefertigt.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. mult. Dr. h.c. M. Bahadir für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die stete Diskussionsbereitschaft und die gewährten Freiräume bei der Bearbeitung des Themas.

Herrn Dr. H. Wichmann danke ich ganz herzlich für die stete Hilfsbereitschaft, die zahlreichen anregenden Diskussionen und wertvollen Tips.

Allen Angehörigen des Instituts für Ökologische Chemie, insbesondere Herrn Dr. F. Dettmer und Frau A. Pieper danke ich für angenehme Arbeitsatmosphäre und Herrn Deichmann, Frau Dr. Klein und Herrn Winkler für die Durchsicht der Arbeit.

Der Berufsfeuerwehr und Kriminalpolizei Braunschweig danke ich für die Zusammenarbeit bei der Probenbeschaffung.

1. EINFÜHRUNG	1
1.1 PROBLEMSTELLUNG	1
1.2 ZIELSETZUNG	2
2. BRANDTHEORIE	3
2.1 PHYSIKALISCH-CHEMISCHE VORGÄNGE BEIM BRAND	3
2.2 SCHWERMETALLTRANSPORT UNTER VERBRENNUNGSBEDINGUNGEN	6
2.3 PAK, PASH UND PCDD/F-BILDUNG BEI DER VERBRENNUNG	12
3. CHARAKTERISIERUNG DER UNTERSUCHTEN SUBSTANZGRUPPEN	18
3.1 UNTERSUCHTE SCHWERMETALLE	18
3.1.1 BLEI	18
3.1.2 CADMIUM	19
3.1.3 KUPFER	19
3.1.4 EISEN	20
3.1.5 MOLYBDÄN	20
3.1.6 ZINK	21
3.2 POLYCHLORIERTE DIBENZO-P-DIOXINE UND DIBENZOFURANE	22
3.3 POLYKONDENSIERTE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE	25
3.4 POLYCYCLISCHE AROMATISCHE SCHWEFELHETEROCYCLEN	26
4. MATERIAL UND METHODEN	28
4.1 PROBENAHE NACH REALBRÄNDEN	28
4.1.1 WOHNUNGSBRAND IN DER ROSTOCKSTRASSE	28
4.1.2 WERKSTATTBRAND IN DER TIMMERLAHER STRASSE	30
4.2 UNTERSUCHUNG VON ZWEI TUNNELVERSUCHSBRÄNDEN	31
4.3 AUFBAU DER LABORVERBRENNUNGSAPPARATUR	32
4.4 VERSUCHSDURCHFÜHRUNG	35
4.4.2 UNTERSUCHUNG DER PAK- UND PCDD/F- BILDUNG UND VERTEILUNG	36
4.5 PROBENVORBEREITUNG FÜR DIE ANORGANISCHE ANALYTIK	37
4.6 MESSUNG DER SCHWERMETALLE	37
4.7 PROBENVORBEREITUNG FÜR DIE ORGANISCHE ANALYTIK	39
4.7.1 CLEAN-UP FÜR DIE ANALYTIK DER PCDD/F	39

4.7.2	CLEAN-UP FÜR DIE ANALYTIK DER PAK	41
4.7.3	CLEAN-UP FÜR DIE ANALYTIK DER PAK UND PASH BEI DEN REALBRANDPROBEN	42
4.8	MESSUNG DER PCDD/F, PAK UND PASH	42
4.7	ENTSORGUNG DER LABORABFÄLLE	46
 5. ERGEBNISSE UND DISKUSSION		47
5.1	LABORVERBRENNUNGSVERSUCHE	47
5.1.1	SCHWERMETALLVERTEILUNG	48
5.1.1.1	AUSBREITUNGSVERHALTEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ATMOSPHERE	49
5.1.1.2	AUSBREITUNGSVERHALTEN OHNE ZUSATZ VON BRANDGUT	58
5.1.2	ENTSTEHUNG UND VERTEILUNG ORGANISCHER SCHADSTOFFE	61
5.1.2.1	PAK-SUMMENWERTE	61
5.1.2.2	VERTEILUNG DER PAK IN DER LABORAPPARATUR	65
5.1.2.3	PCDD/F SUMMENWERTE	70
5.1.2.4	ISOMERENVERTEILUNGSMUSTER DER HxCDF	74
5.1.2.5	VERTEILUNG DER PCDF IN DER LABORAPPARATUR	76
5.1.2.6	VERGLEICH DER SCHADSTOFFPROFILE	79
5.1.3	VERGLEICH DER AUSBREITUNG DER SCHWERMETALLE, PAK UND PCDF IN DER LABORVERBRENNUNGSAPPARATUR	82
5.2	QUALITÄTSSICHERUNG	85
5.2.1	WIEDERHOLUNGSVERSUCHE	85
5.2.2	VERGLEICH VON BRANDGUT I UND II	86
5.3	TUNNELVERSUCHSBRÄNDE	88
5.4	REALBRÄNDE	94
5.4.1	SCHWERMETALL-, PAK-, PCDD/F- UND PASH-KONZENTRATIONEN	94
5.4.2	BEWERTUNG DER BELASTUNG MIT PAK, PCDD/F, PASH UND SCHWERMETALLEN	102
5.4.3	AUSBREITUNGSVERHALTEN DER SCHWERMETALLE, PCDD/F UND PAK BEI REALBRÄNDEN	103
 6. ZUSAMMENFASSUNG		108
 7. LITERATURVERZEICHNIS		110
 ANHANG		118

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

AB	Absorptionslösung
ACE	Acenaphthen
ACY	Acenaphthylen
amu	atom mass unit
ANT	Anthracen
BaA	Benzo[a]anthracen
BaP	Benzo[a]pyren
Bb+kF	Benzo[b]- und Benzo[k]fluoranthen
BTP	Benzo[b]thiophen
BGA	das frühere Bundesgesundheitsamt
BghiP	Benzo[g,h,i]perylene
BNTP[2,1-d]	Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen
CB	polychlorierte Benzole
CHR	Chrysen
DahA	Dibenzo[a,h]anthracen
d _{ae}	aerodynamischer Partikeldurchmesser
DTP	Dibenzothiophen
EPA	U.S. Environmental Protection Agency (Umweltbehörde)
FLA	Fluoranthen
FLE	Fluoren
GDV	Gesamtverband der Deutschen Versicherungswirtschaft e. V.
GF	Glasfaserfilter
GW	Glaswollepfropfen
Hp	Hepta
Hx	Hexa
IcdP	Indeno[1,2,3,c,d]pyren
I-TEF	internationale Toxizitätsäquivalentfaktoren
k. A.	keine Angaben
KAS	Kaltaufgabesystem
K _{OW}	Verteilungskoeffizient (n-Octanol/Wasser)
KÜ	Kühler
L	Liter
M ⁺	Molekülion
MJ	Megajoule
mg	Milligramm
MVA	Müllverbrennungsanlage
m/z	Verhältnis von Masse zu Ladung
NAP	Naphthalin
n.n.	nicht nachweisbar
NTP[1,2-b]	Naphtho[1,2-b]thiophen
NTP[2,1-b]	Naphtho[2,1-b]thiophen
NTP[2,3-b]	Naphtho[2,3-b]thiophen

Oc	Octa
Pa	Pascal
PASH	polycyclische aromatische Schwefelheterocyclen
PCB	polychlorierte Biphenyle
PCDD	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDD/F	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane
PCDF	polychlorierte Dibenzofurane
PCDPE	polychlorierte Diphenylether
PCF	polychlorierte Benzofurane
PCN	polychlorierte Naphthaline
PCP	Pentachlorphenol
PCPAK	polychlorierte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
PCPhOPh	polychlorierte Phenoxyphenole
PCPhPh	polychlorierte Phenylphenole
PCST	polychlorierte Styrole
Pe	Penta
PE	Polyethylen
pg	Pikogramm
PHE	Phenanthren
PS	Polystyrol
PTP[3,4-b]	Phenanthro[3,4-b]thiophen
PYR	Pyren
SCH	Verbrennungsschiffchen
Sdp.	Siedepunkt
SIM	Selected Ion Monitoring
SM	Schwermetalle
Smp.	Schmelzpunkt
t	Zeit
Te	Tetra
TEF	Toxizitätsäquivalenzfaktoren
TEQ	Toxizitätsäquivalente
TVO	Trinkwasserverordnung
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
vfdb	Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V.
Vol.-%	Volumenprozent
v/v	Volumenanteil
VdS	Verband der Schadenversicherer e.V.
WFR	Wiederfindungsraten
µg	Mikrogramm

1. Einführung

1.1 Problemstellung

Nach Brandereignissen stehen die Feuerwehren, Behörden und Sanierungsfirmen immer wieder vor der Aufgabe, die Schwere des Schadens zu klassifizieren und jeweils angemessene Personenschutz-, Dekontaminations-, Sanierungs- und Entsorgungsmaßnahmen zu veranlassen. Hilfestellung hierzu bieten u.a. die Richtlinie „Schadstoffe bei Bränden“ der Vereinigung des Deutschen Brandschutzes e.V. aus dem Jahr 1997 sowie die Richtlinie zur Brandschadensanierung des Verbandes der Schadenversicherer e.V. von 1998. Leitschadstoffgruppen zur Beurteilung von Kontaminationen nach Bränden sind danach u. a. die polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und Dibenzofurane (PCDF). Nachteilig im praktischen Sinne ist besonders im Hinblick auf die PCDD/F die noch immer teure und zeitaufwendige Analytik. Häufig werden jedoch, wie z. B. der Brand im Flughafen Düsseldorf (1996) zeigte, von der Öffentlichkeit und den Behörden schnell umfassende Analysendaten verlangt, die eine Einschätzung der gesamten Kontaminationssituation ermöglichen.

Aus der Literatur sind einige Arbeiten bekannt, die das Phänomen der Freisetzung von PCDD/F, PAK und Schwermetallen bei Verbrennungsprozessen behandeln (Wichmann 2000, Lohmann 1998). Die Bandbreite der Versuche reicht hier von Detailuntersuchungen mit Hilfe von Laborverbrennungsanlagen bis hin zur Beprobung von Müllverbrennungsanlagen (MVA). Hauptsächlich beziehen sich die Untersuchungen auf die Verteilung der Schwermetalle bei Verbrennungsprozessen in MVA. Wenig untersucht ist hingegen das Ausbreitungsverhalten von PCDD/F, PAK und Schwermetallen bei realen Brandunfällen bzw. Versuchsbränden im Maßstab 1:1 (Wichmann 1999, Meharg 1995). Meharg (1995) postulierte ein ähnliches Verhalten und somit ein ähnliches Ausbreitungsverhalten der Schwermetalle und der PCDD/F bei Realbränden. Diese These wird von Untersuchungen zweier Fahrzeugbränden in einem Versuchstunnel gestützt (Wichmann 1999).

1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, das Ausbreitungsverhalten von Schwermetallen sowie die quantitative Bildung, Entstehung charakteristischer Substanzmuster und Ausbreitung organischer Schadstoffe unter Verbrennungsbedingungen zu untersuchen. Aufgrund von Analysenergebnissen nach Realbränden ist bekannt, daß in der Regel die Schwermetalle Blei, Cadmium, Eisen, Molybdän, Kupfer und Zink in relevanten Konzentrationen auftreten (Meharg 1995, Wichmann 1999). Daher sollten die Ausbreitungscharakteristika dieser Elemente hier untersucht werden. Bei Eisen handelt es sich um ein diesbezüglich kaum berücksichtigtes Schwermetall. Das Ausbreitungsverhalten von Molybdän sollte erstmals eingehend untersucht werden. Aufgrund ihres Vorkommens bei Verbrennungsprozessen sollten die Proben als Vertreter der organischen Schadstoffe auf polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), polykondensierte aromatische Schwefelheterocyclen (PASH), polychlorierte Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und polychlorierte Dibenzofurane (PCDF) untersucht werden. Es war beabsichtigt dazu vor dem Hintergrund der Simulation von Realbränden Versuche in einer neu konzipierten Laborapparatur durchzuführen. Weiterhin sollte in die Betrachtungen die Untersuchung von zwei Realbrände und zwei Fahrzeugversuchsbrände mit einbezogen werden. Der Austrag von Schwermetallen und der Transport und die Bildung organischer Schadstoffe bei Verbrennungsprozessen ist abhängig von verschiedenen Parametern. Das Hauptaugenmerk sollte bei den Schwermetallen auf der Untersuchung der Parameter Temperatur, Art der Atmosphäre (Luft und Stickstoff), HCl-Konzentration in der Atmosphäre und der Zusammensetzung des Brandgutes liegen. Im Fall der organischen Schadstoffe sollte der Einfluß der Parameter Schwermetallzusatz zum Brandgut, Versuchsdauer und Volumenstrom der Verbrennungsgase untersucht werden.

2. Brandtheorie

2.1 Physikalisch-chemische Vorgänge beim Brand

Die Verbrennung ist eine exotherme chemische Reaktion, bei der die vorhandenen brennbaren Stoffe mit dem Oxidationsmittel Sauerstoff reagieren. Die bei einem Brand entstehende Energie wird in Form von Wärme und Licht freigesetzt. Die brandbestimmenden Parameter sind brennbarer Stoff, Wärme und Luft. Ohne sie kann keine Verbrennung stattfinden (Troitsch 1982). Die Vollständigkeit einer Verbrennung ist u.a. von dem Verhältnis des vorhandenen Sauerstoffs zum Brandgut abhängig (Gardiner 1982). Die ablaufenden physikalischen und chemischen Vorgänge sind komplex und hängen stark von den äußeren Bedingungen wie Temperatur, Sauerstoffangebot und Verweilzeit ab (Lorenz 1996, Merz 1986). Eine gesteuerte Verbrennung, die auf einen vorbestimmten Raum beschränkt ist, bezeichnet man als Feuer bzw. Nutzfeuer. Wird eine Verbrennung nicht gesteuert und ist sie nicht auf einen vorbestimmten Raum beschränkt, spricht man von einem Brand bzw. Schadfeuer (Seeger 1987). Die in einer Verbrennung ablaufenden Prozesse sind in Abbildung 1 dargestellt:

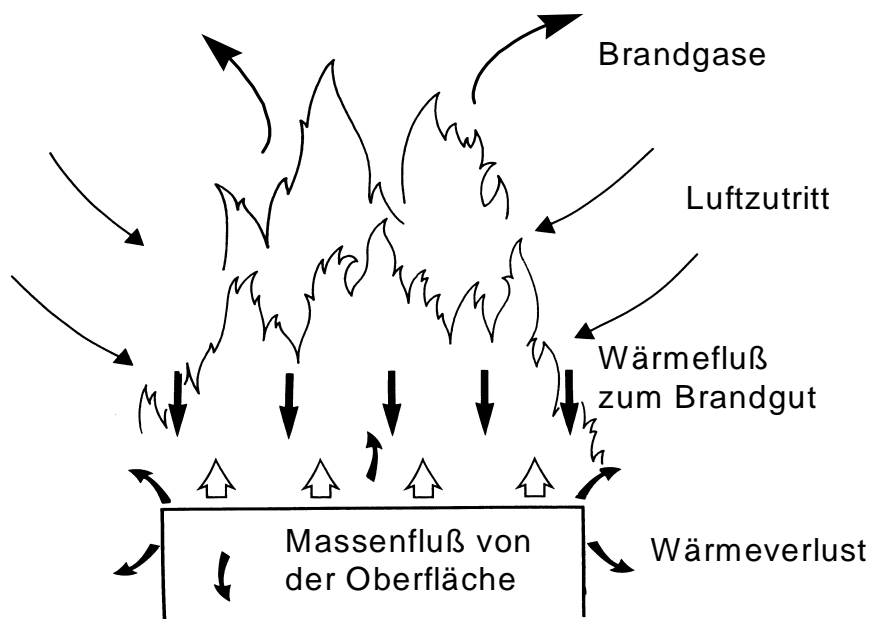


Abbildung 1: Bei einem Feuer ablaufende Prozesse (Drysdale 1985)

Zur Zündung eines brennbaren Stoffes muß diesem Aktivierungsenergie zugeführt werden. Die bei Verbrennungsprozessen freiwerdende Energie wird zum Teil für Pyrolyse- und Crackvorgänge im Brandgut verbraucht, bei denen der brennbare Stoff in niedermolekulare Bruchstücke überführt wird. Die gebildeten Bruchstücke können in der Flammenhitze wiederum zu neuen Verbindungen weiterreagieren (de-novo-Synthese). Der bestimmende Schritt bei einer Verbrennung ist das Zusammentreffen der Reaktionspartner Luft und der gasförmigen primären Pyrolyseprodukte des Brandgutes. Festes Brandgut wird an der Oberfläche durch die Hitzeeinwirkung und den dort herrschenden Sauerstoffmangel pyrolysiert. Die durch die Pyrolyse entstandenen Kohlenwasserstoff-Bruchstücke wandern in heißere Bereiche. Hier werden Rußpartikel durch das Entstehen konjugierter Doppelbindungen mit anschließender Cyclisierung und Aromatisierung gebildet. Im Flammenmantel findet durch den Zutritt von Sauerstoff die Oxidation der Pyrolyseprodukte statt. Das gasförmige Brandgut strömt in der Flamme aufwärts, wo hingegen die Verbrennungsluft von der Seite in das brennbare Gasgemisch hineinströmt.

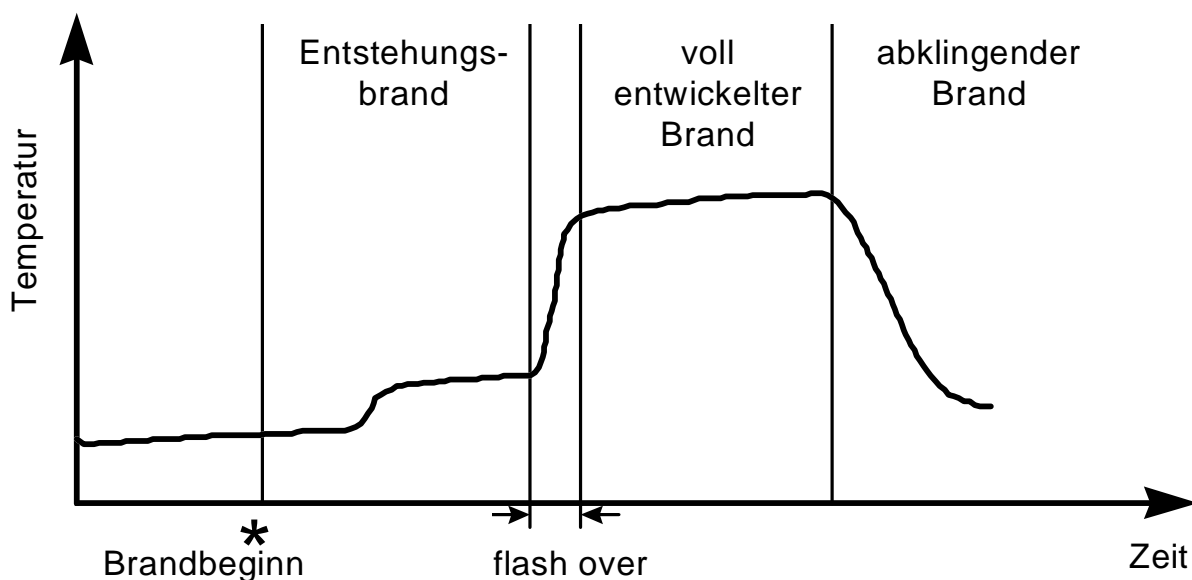


Abbildung 2: Phasen des Brandverlaufs (Becker 1996)

Der Verlauf eines Brandes läßt sich in vier Phasen einteilen (Abbildung 2), dem Entstehungsbrand, „flash over“, vollentwickelte Brand und dem abklingenden Brand (Becker 1996, Rempe 1985). Beim sogenannten „flash over“ werden durch lokal hohe Temperaturen brennbare Stoffe zersetzt und bilden ein zündfähiges

Gasgemisch. Die Zündung dieses Gasgemisches („flash over“) bewirkt großräumig eine explosionsartige Erhöhung der Temperatur und damit verbunden eine Brandausdehnung. Der „flash-over“ leitet vom Entstehungsbrand zum vollentwickelten Brand über. Die Abbrandrate beim vollentwickelten Brand ist abhängig entweder von der Menge des zur Verfügung stehenden Sauerstoffs oder der Oberfläche des Brandgutes (Seeger 1987). In den unterschiedlichen Brandphasen werden, wie aus Tabelle 1 ersichtlich, bei der Verbrennung bestimmter Brandgüter verschiedene Schadstoffe bevorzugt gebildet.

Tabelle 1: Mögliche pyrolytische Verbrennungsprodukte in den unterschiedlichen Brandphasen (vfdb 10/03, 1997)

Brandgut	Entstehungsbrand	Vollbrand
Polymer mit Aromaten	Aromaten, PAK	Aromaten, PAK, Aldehyde, Alkene
Polymer mit gesättigtem CH	Kohlenwasserstoffe	Aldehyde, Aromaten, PAK gesättigte und ungesättigte KW, Alkohole, Carbonsäuren
Cellulose		Aldehyde, Aromaten, PAK, Alkohole, Essigsäure, Kohlenwasserstoffe

Eine Klassifizierung von Bränden kann nach der ISO/TR 9122-1 (1989) erfolgen. Die Brände werden dabei in drei Brandtypen mit verschiedenen Subtypen eingeteilt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Klassifizierung von Bränden nach ISO/TR 9122-1 (1989)

Brandtyp	Subtyp
Zersetzung ohne Flammenentwicklung	Glimmbrand Oxidative Zersetzung Pyrolytische Zersetzung
Entstehungsbrände mit ersten Flammenerscheinungen	
Vollentwickelte Brände	Schwelbrand Oxidativer Abbrand

Art und Menge der auftretenden Verbrennungsprodukte sind abhängig von der stofflichen Zusammensetzung des Brandgutes. Es können eine Vielzahl von unterschiedlichen Prozessen ablaufen und eine große Zahl von organischen Verbindungen entstehen (vfdb 10/03). Weiterhin spielen die vorherrschenden Verbrennungsbedingungen eine wichtige Rolle. Änderungen der Verbrennungstemperaturen und der Rückgang des Sauerstoffgehaltes von 21 Vol.-% zu Brandbeginn an exponierten Brandorten auf weniger als 10 Vol.-% unter Glimmbrandbedingungen führt zu einer unvollständigen Verbrennung des Brandgutes und so zur Entstehung einer Vielzahl von organischen Verbindungen.

2.2 Schwermetalltransport unter Verbrennungsbedingungen

Entscheidend für den Schwermetalltransport sind das chemische Verhalten der Schwermetalle bei hohen Temperaturen und die Mechanismen der Verdampfungs- und Kondensationsvorgänge (Tauber 1988). Unterschieden werden muß zwischen gesteuerten und ungesteuerten Verbrennungen. Die Vorgänge bei einer gesteuerten Verbrennung, wie z. B. der Abfallverbrennung, können nur mit Einschränkungen auf unkontrollierte Brände übertragen werden. Die bei Schadfeuern vorliegenden brandbeeinflussenden Parameter wie Luftzufuhr, Brandgutmenge und -verteilung und zeitliche wie räumliche Temperaturverläufe variieren stark. Entscheidend für die Zusammensetzung der Brandgase und somit für den Schwermetalltransport sind die Mengen und Arten der am Brandherd vorliegenden Stoffe. Bei einer Verbrennung können die im Brandgut enthaltenen Metalle verschiedenen Reaktionen unterliegen (Wichmann 2000):

- Leichtflüchtige Metalle wie Quecksilber werden durch die hohen Temperaturen am Brandherd verdampft und mit den Brandgasen ausgetragen.
- Metalle reagieren mit Chlor, Schwefel und Sauerstoff unter Bildung von Metallverbindungen (Chloride, Sulfide, Oxide usw.). Weiterhin kann es durch reduzierende Bedingungen aufgrund schlechter Ventilation zur Reduktion der Metalloxide zu leichter flüchtigen Verbindungen kommen. In Zonen mit höherem

Sauerstoffgehalt können die Reaktionsprodukte durch Sekundärreaktionen in ihre Ausgangsverbindungen oder in andere komplexere Strukturen umgewandelt werden und auf Aschepartikeln oder anderen Oberflächen kondensieren.

- Die Metalle bzw. deren Verbindungen werden aufgrund von kinetischen Prozessen von den Brandgasen als Teilchen mitgerissen und in kühlere Bereiche ausgetragen.

Die Betrachtung der Bildung von Schwermetallchloriden ist von besonderem Interesse, da einige der Chloride unter Verbrennungsbedingungen flüchtig sind und so vom Brandherd bzw. aus der Verbrennungsanlage in die Umwelt ausgetragen werden. Aufgrund ihres thermodynamischen Verhaltens unter Verbrennungsbedingungen in einer Abfallverbrennungsanlage können die Metalle in drei Gruppen eingeteilt werden (Fernández 1992):

- Metalle, bei denen die freie Reaktionsenthalpie der Oxidbildung aus Metall und Sauerstoff im gesamten Temperaturbereich deutlich kleiner ist als für die Chloridbildung bei Anwesenheit von Sauerstoff und Chlorwasserstoff. Ein Beispiel für diese Gruppe ist Aluminium.
- Der zweiten Gruppe gehören Metalle an, bei denen die Chloridbildung gegenüber der Oxidbildung deutlich bevorzugt ist. Beispiele sind Kupfer, Blei, Cadmium und Zink.
- Metalle, die in ihrer relativen Stabilität der Oxide und Chloride nicht klar definiert sind, weil die Werte der freien Bildungsenthalpien der entsprechenden Reaktionen sehr ähnlich sind oder mehrere Oxidationsstufen der Metalle unter diesen Bedingungen existieren. Diese Metalle bilden in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt in unterschiedlichem Maße Oxide oder Chloride. Zu dieser Gruppe gehören Eisen und Mangan.

Die Thermodynamik und Kinetik dieser Prozesse ist die Ursache für die unterschiedliche Flüchtigkeit der Metalle. Ein grundlegender Transportmechanismus für den Austrag von Schwermetallen bei hohen Temperaturen ist die Verdampfung mit nachfolgender Kondensation bei niedrigen Temperaturen. Der Dampfdruck

steigt bei Temperaturerhöhung exponentiell an. Somit wird die Flüchtigkeit von Metallen und Metallverbindungen stark von der Temperatur beeinflusst. In Tabelle 3 sind die Siedepunkte einiger metallischer Spezies angegeben:

Tabelle 3: Siedepunkte (Sdp.) einiger Metallspezies (Barin 1989, West 1986)

Metall	elementar [°C]	Oxide [°C]	Chloride [°C]
Cadmium	765	CdO zerfällt >1.500	CdCl ₂ 960
Kupfer	2.567	CuO zerfällt >1.000 CuO ₂ >2.000	CuCl 1.490
Blei	1.740	PbO >2.000	PbCl ₂ 973 PbCl ₄ 105
Zink	907	ZnO >2.000	ZnCl ₂ 732
Eisen	3.000	k.A.	FeCl ₃ 316
Molybdän	5.560	MoO ₃ 1.155	MoCl ₅ 268

k.A.: keine Angaben

Aus Tabelle 3 ist ersichtlich, daß nur die Chloride und einige Metalle im Temperaturbereich unter 1.000 °C flüchtig und die Oxide mit Ausnahme von Cadmium und Kupfer beständig sind. Der Austrag der Schwermetalle über die Gasphase wird deshalb hauptsächlich über die Bildung von leicht flüchtigen Chloriden oder im Fall von Cadmium auch über das relativ flüchtige elementare Metall erfolgen.

Die Chloridbildung ist der ausschlaggebende Schritt für den Austrag vieler Schwermetalle bei der Abfallverbrennung (Fernández 1992, Ontiveros 1989). Metalle, bei denen die Bildung der Chloride gegenüber der Oxide thermodynamisch günstiger ist, werden als Chloride in der Gasphase transportiert und in kühleren Bereichen bevorzugt auf der Oberfläche von Flugaschepartikeln abgeschieden. Metalle, die unter Verbrennungsbedingungen hauptsächlich Oxide bilden, verbleiben in der Kesselasche und können nur durch kinetische Mitreißeffekte im Gasstrom partiell transportiert werden. Die flüchtigen, gasförmigen Metalle können mit den Flugaschepartikeln in Wechselwirkung treten.

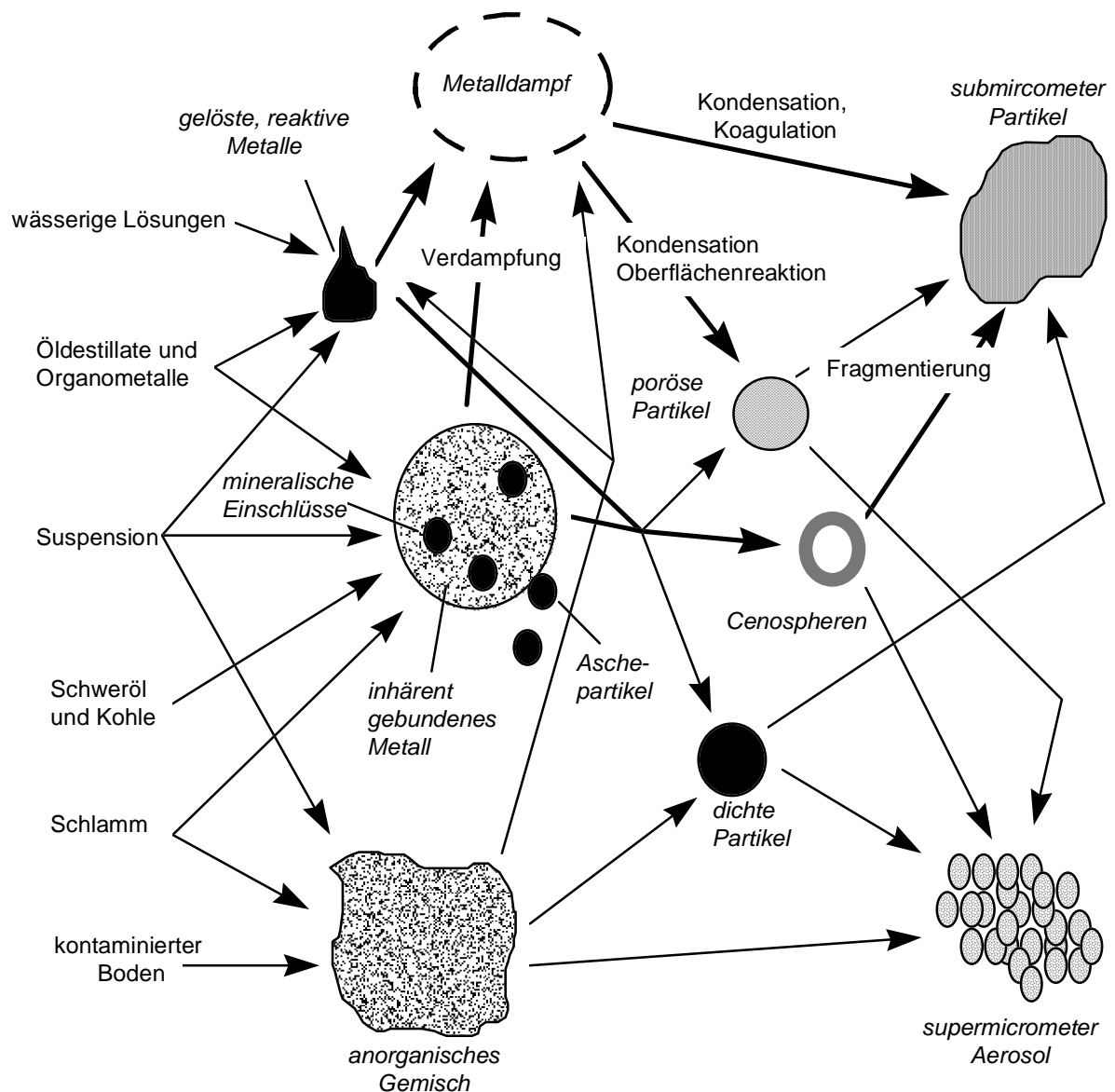


Abbildung 3: Mögliche Mechanismen der Partikelbildung in Verbrennungssystemen (Linak, Wendt 1993)

Link und Wendt (1993) schlugen mehrere Mechanismen für die Wechselwirkungen zwischen Metallen und Flugaschepartikeln vor (Abbildung 3).

- Kondensation der Metalle als dünne Schicht auf der Oberfläche der Flugaschepartikel, wenn der Taupunkt unterschritten wird. Die Metallkonzentration ist umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser.
- Koagulation zwischen Metallaerosolen und Flugascheteilchen, die ebenfalls bei Temperaturen unterhalb des Taupunktes stattfindet.

- Reaktive Anlagerung von Metaldämpfen durch Chemisorption auf der Partikeloberfläche. Eine Unterschreitung des Taupunktes ist in diesem Fall nicht nötig.

In Tabelle 4 ist die prozentuale Verteilung der Schwermetalle auf Schlacke, Flugstaub und Rauchgas bei verschiedenen Hausmüllverbrennungsanlagen dargestellt (Wang 1998, Morselli 1993). Blei und Zink sind zwischen Schlacke und Rohgas ungefähr gleichverteilt, während Chrom, Mangan und Kupfer überwiegend in der Schlacke verbleiben. Quecksilber wird fast vollständig mit dem Rauchgas ausgetragen.

Tabelle 4: Prozentuale Verteilung von verschiedenen Schwermetallen auf die Reststoffströme (Wang 1998, Morselli 1993)

	Hg	Cd	Cr	Cu	Mn	Pb	Zn
Schlacke	2,1	30,8	73,2	k.A.	78,1	55,1	45,3
	k.A.	26,5	80,8	94,2	k.A.	55,1	42,0
Flugstäube	2,0	48,4	26,4	k.A.	19,3	41,3	50,9
	k.A.	73,5	7,9	3,8	k.A.	36,7	40,1
Rauchgas	95,9	20,8	0,4	k.A.	2,6	3,6	3,8
	k.A.	k.A.	11,3	2,0	k.A.	8,2	17,8

k.A.: keine Angaben

Zumeist nimmt der Metallgehalt mit abnehmender Partikelgröße der Flugasche zu (Stuart 1994). Dies bestätigen Laborversuche und Testläufe in Abfallverbrennungsanlagen, wo auch eine bevorzugte Anreicherung flüchtiger Schwermetalle, wie z. B. Cadmium, Chrom, Kupfer, Blei, Quecksilber, Zinn und Zink, auf kleinen Partikeln festgestellt wurde (Le Forestier 1998, Kauppinen 1990). Für Metalle mit niedrigen Siedepunkten wie Cadmium, Blei und Zink ist der Konzentrationsanstieg mit abnehmender Partikelgröße exponentiell. Für schwerer flüchtige Metalle (Kupfer und Chrom) nimmt er linear mit abnehmendem Partikelradius zu. Bei Eisen, Mangan und Nickel sind die Metallgehalte hingegen unabhängig von den Partikelgrößen (Oniveros 1989).

Die Metallanreicherung wird stark von Verbrennungsparametern wie Temperatur und Chlorgehalt beeinflusst. Bei Erhöhung der Verbrennungstemperatur und des Chlorgehaltes werden verstärkt Submikrometerpartikel gebildet und es erfolgt über die Chloride eine stärkere Anreicherung flüchtiger Schwermetalle wie Cadmium, Kupfer und Blei auf diesen Partikeln. Es besteht wahrscheinlich ein Zusammenhang zwischen der Partikelgrößenverteilung und dem Verdampfungsverhalten der Metalle. Die Art und Form der Aschen ist abhängig von den Verbrennungsbedingungen. In Aschen von Abfallverbrennungsanlagen wurden drei grundlegende Partikelformen gefunden:

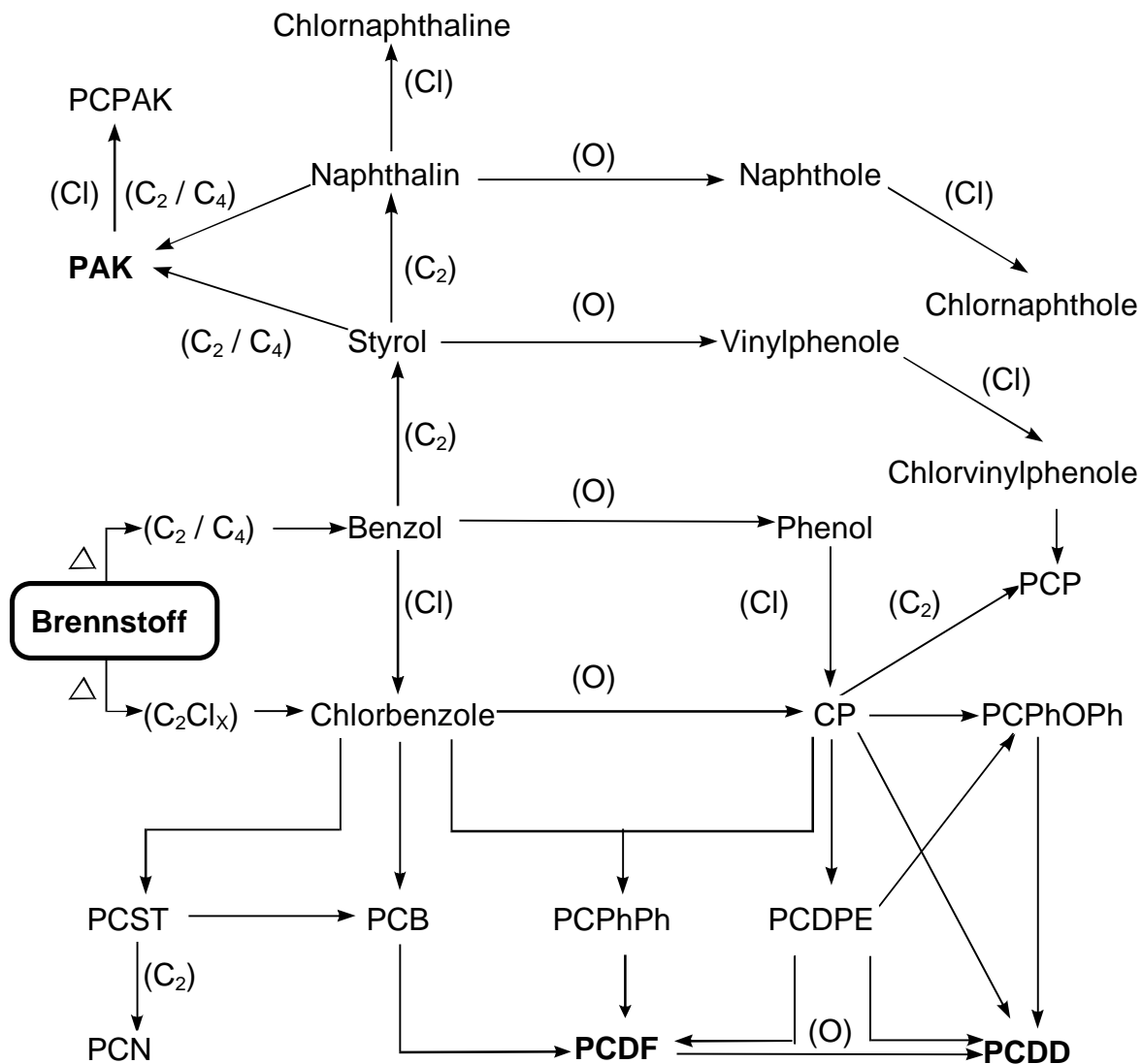
- glasartige sphärische Teilchen mit Einschlüssen,
- poröse Teilchen und Agglomerate und
- kristalline Strukturen.

Für das Wachstum der Flugaschepartikel während der Verbrennung und der Abkühlung der Rauchgase sind die Prozesse Koagulation, heterogene Kondensation und Keimbildung (homogene Kondensation) ausschlaggebend. Der Gesamtgehalt an Flugaschepartikeln ist die Summe dieser drei Prozesse. Der Koagulation und Kondensation wirken die Verdampfung und die Fragmentierung entgegen.

Bei Realbränden werden Schwermetalle von der Brandstelle emittiert und in der angrenzenden Umgebung niedergeschlagen (Martens 1998, Merhag 1995). Die Konzentrationen der untersuchten Metalle Cadmium, Blei, Kupfer und Zink nehmen mit zunehmender Entfernung vom Brandherd annähernd exponentiell ab und erreichen im offenen Gelände nach 10 bis 200 m Hintergrundwerte. Bei zwei Fahrzeugbränden in einem Versuchstunnel wurde für Blei und Zink ebenfalls ein starker Konzentrationsabfall bis zu einer Distanz von 110 m festgestellt (Wichmann 1995). Es wurden für das Ausbreitungsverhalten einiger Schwermetalle unter den vorherrschenden Bedingungen Parallelen zum Ausbreitungsverhalten der PAK und PCDD/F gefunden (Wichmann 1995). Dies wurde von Merhag et al. (1995) ebenfalls postuliert.

2.3 PAK, PASH und PCDD/F-Bildung bei der Verbrennung

In Abhängigkeit vom Brandgut können eine Vielzahl von unterschiedlichen Prozessen ablaufen und eine große Zahl von organischen Verbindungen entstehen (Ballschmiter 1991). In Abbildung 4 sind die Reaktionswege dargestellt, die zur Bildung der PAK, PCDD, PCDF und anderer zum Teil chlorierter Aromaten führen.



CP:	Chlorphenole	PCB:	polychlorierte Biphenyle
PCDE:	polychlorierte Diphenylether	PCF:	polychlorierte Benzofurane
PCN:	polychlorierte Naphthaline	PCPAK:	polychlorierte PAK
PCPhPh:	polychlorierte Phenylphenole	PCPhOPh:	polychlorierte Phenoxyphenole
PCST:	polychlorierte Styrole	PCP:	Pentachlorphenol
PAK:	polykon. Kohlenwasserstoffe	PCDD:	polychlorierte Dibenzo-p-dioxine
PCDF:	polychlorierte Dibenzofurane		

Abbildung 4: Bildungswege von aromatischen Verbindungen bei Verbrennungen (Ballschmiter 1991)

Die bei der Pyrolyse des Brandgutes entstehenden Radikale reagieren mit anderen ebenfalls gebildeten Molekülen oder rekombinieren. Aufgrund der pyrolytischen Verbrennungsbedingungen werden die beteiligten Stoffe teilweise dehydriert. Die teildehydrierten Kohlenwasserstoffverbindungen und Radikale reagieren zu thermodynamisch stabilen aromatischen Verbindungen, die dann weiter zu polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen kondensieren (Cole 1984). Im weiteren Reaktionsverlauf bilden sich unregelmäßige Aggregate mit teilweise Asphaltten-ähnlichen Strukturen (Verbindungen mit hohem Kondensierungsgrad), was schließlich zur Rußbildung führt (Hirsch 1994, Abbildung 5).

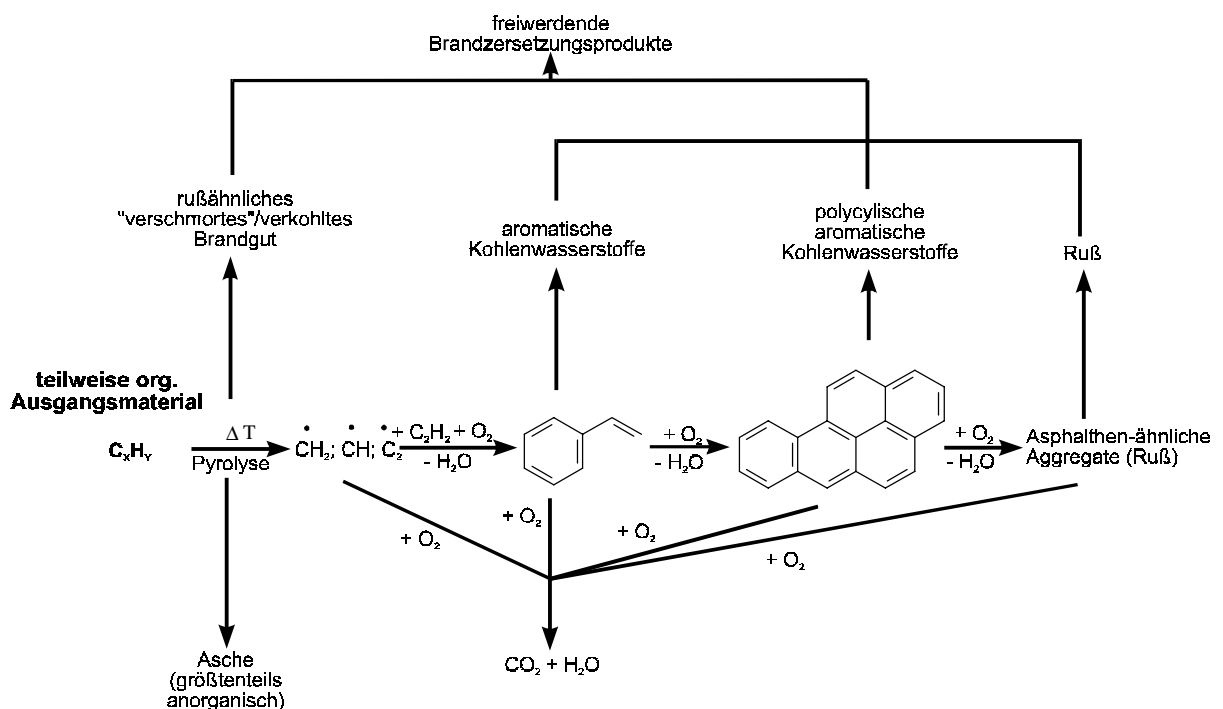


Abbildung 5: Bildung von aromatischen Substanzen bei Bränden (Hirsch 1994)

Die Bildung der PAK wird durch die Anwesenheit von Precursoren für radikalische Intermediate, wie z. B. konjugierte Diene oder Aromaten, begünstigt (Nikolaou 1984). Es ist aber auch eine de-novo-Synthese, d. h. die Bildung aus einfachen Grundbausteinen, möglich. Der radikalische Mechanismus der PAK-Bildung bei Verbrennungen ist weitestgehend bekannt und in Abbildung 6 anhand der Bildung von Benzo[a]pyren dargestellt (Zander 1995). Unter Sauerstoffmangelbedingungen entstehen bei der Verbrennung pyrolytische Zersetzungsprodukte, die bei höheren Temperaturen in ungesättigte C-2 und C-4 Einheiten aufgespalten werden. Durch Cyclisierungsreaktionen werden so sukzessive PAK aufgebaut.

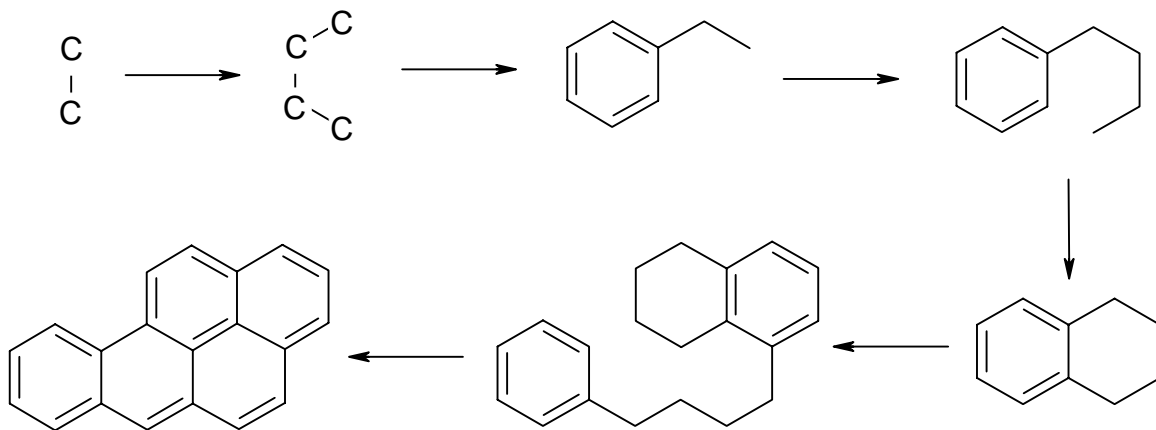


Abbildung 6: Mechanismus der PAK-Bildung am Beispiel von Benzo[a]pyren
(Zander 1995)

Es können auf einem ähnlichen Reaktionsweg auch heterocyclische polyaromatische Kohlenwasserstoffe wie Schwefelheterocyclen (PASH) gebildet werden.

Für die Bildung der PCDD/F sind zwei Reaktionswege bekannt: die Bildung aus Precursoren und die de-novo Synthese (Abbildung 7). Die möglichen Bildungswege der PCDD/F bei Verbrennungen über Precursorsubstanzen, wie z. B. Chlorphenole, Chlorbenzole, polychlorierte Biphenyle und Diphenylether, sind in Abbildung 4 dargestellt. Die *in-situ* Synthese der Dioxine erfolgt dabei u.a. durch Kondensationsreaktionen unter Einbeziehung freier Radikale, Cyclisierungen, Halogenierungs- und Dehalogenierungsreaktionen. Das Ausmaß der PCDD/F-Bildung ist abhängig vom Chlorgehalt bzw. der Menge der Prädioxine im Brandgut, der Temperatur, der Verweilzeit in der Flamme, dem Sauerstoffgehalt, der Anwesenheit von Katalysatoren und dem Abkühlungsvorgang (Ballschmiter 1985). Die Bildung der PCDD/F aus Precursorsubstanzen kann in einem Temperaturbereich von 200 °C bis 800 °C ablaufen (Buser 1979).

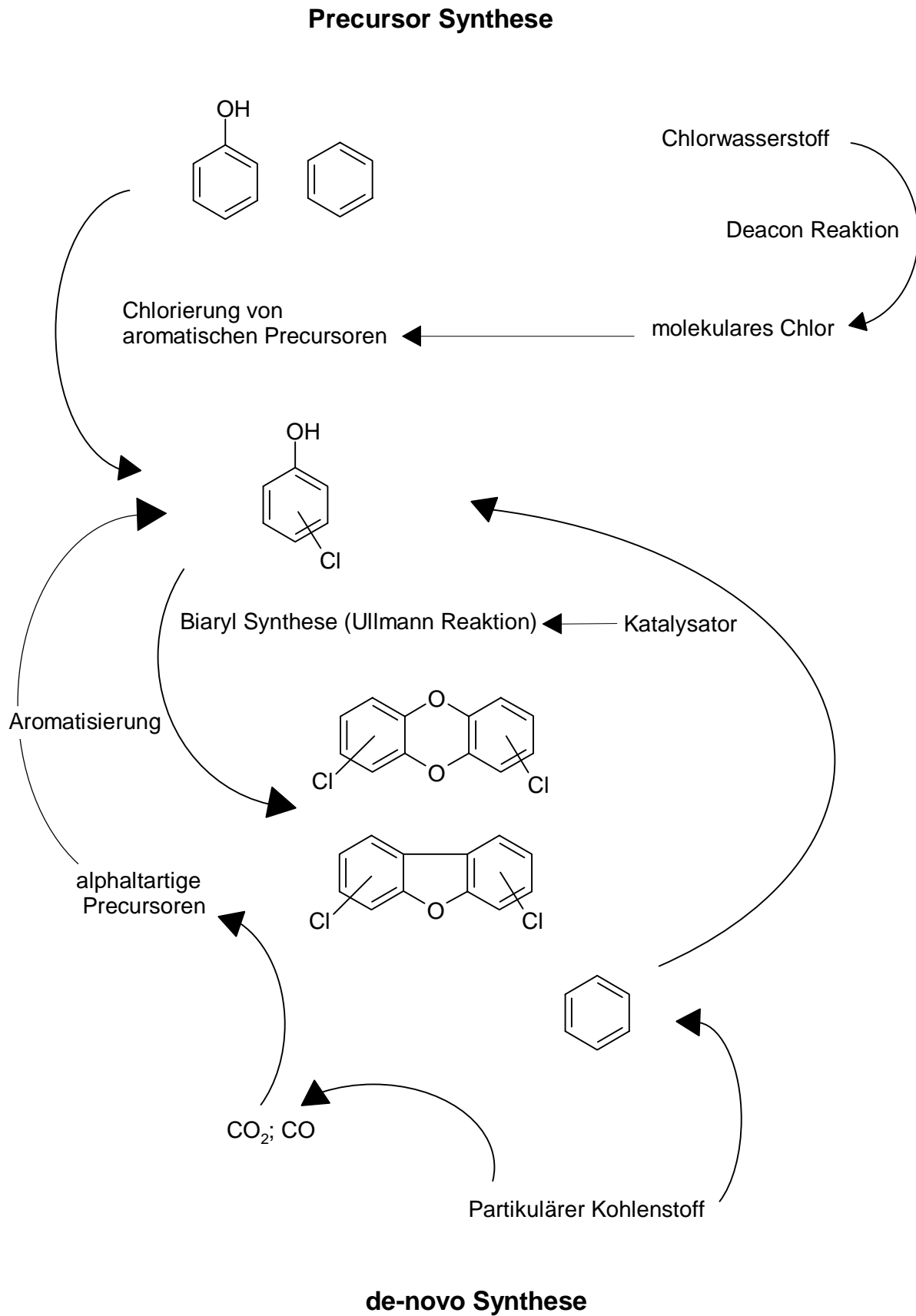
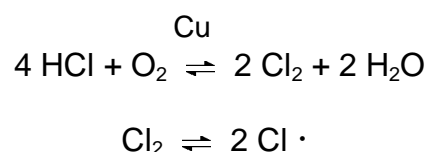


Abbildung 7: Schema der PCDD/F-Bildungsrouten (Tuppurainen 1998)

Ein weiterer Weg der Dioxinbildung ist wie bei den PAK die *de-novo*-Synthese. Dabei werden die PCDD/F sukzessiv aus den Grundbausteinen Kohlenstoff, Sauerstoff und Chlor aufgebaut. Die Bildung der PCDD/F ist ein zweistufiger Prozeß: In der Verbrennungszone werden Rußpartikel mit Graphitstruktur gebildet. Diese unverbrannten Partikel werden in der Abkühlungszone oxidiert. Die PCDD/F bilden sich als Nebenprodukte des oxidativen Abbaus der Graphitstrukturen auf den Partikeln. Die Konzentrationen der PCDD/F sind linear abhängig vom Kohlenstoffgehalt. In Verbrennungsanlagen führt der hohe Grad der Graphitisierung kleiner Flugaschepartikel zu einer hohen Beladung mit PCDD/F. Die Anwesenheit von Sauerstoff ist bei der PCDD/F-Bildung über die *de-novo*-Synthese essentiell. Die PCDD/F-Gesamtkonzentrationen hängen in 0,5ter Ordnung von der Sauerstoffkonzentration ab (Huang 1995). Elementares Kupfer und dessen Verbindungen sind bei der PCDD/F-Bildung katalytisch wirksam, die Konzentrationen steigen mit steigendem Kupfergehalt um den Faktor 1,5 (Huang 1995, Rappe 1993). Die zur PCDD/F-Bildung nötigen Chlorquellen sind häufig chlorhaltige Kunststoffe (z. B. Polyvinylchlorid). Die Chlorierungsreaktionen können über verschiedene, aus den Kunststoffen gebildeten, Chlorierungsreagenzien ablaufen (Griffin 1986, Ballschmiter 1985). Beispielsweise erfolgt die Freisetzung von elementarem Chlor unter Katalyse von Kupfer(I)- oder Kupfer(II)chlorid (Deacon-Gleichgewicht).



Die Bildung der PCDD und PCDF erfolgt in Parallelreaktionen und nicht nacheinander. Die beiden Wege der PCDD/F-Bildung laufen bei Verbrennungen unanhängig voneinander und gleichzeitig ab (Dickson 1992). Die *de-novo*-Synthese läuft um einige Größenordnungen schneller ab, als die Precursor Bildung und ist somit der dominierende Reaktionsmechanismus unter Verbrennungsbedingungen.

Ein wichtiger Aspekt für den Transport der PAK und PCDD/F in der Luft ist ihre Verteilung auf luftgetragenen Partikeln unterschiedlicher Größe, da der Transport mit zunehmender Partikelgröße abnimmt. Die Partikel können je nach

aerodynamischem Partikeldurchmesser (d_{ae}) in drei Gruppen eingeteilt werden: ultrafein: $d_{ae} < 0,1 \mu\text{m}$, mittelgroß: $0,1 < d_{ae} < 2 \mu\text{m}$ und groß: $d_{ae} \geq 2,0 \mu\text{m}$. Es werden 68-90 % der PCDD/F und PAK auf Partikeln mit Durchmessern $d_{ae} < 1,35 \mu\text{m}$ gefunden (Kurokawa 1996, Schnelle 1995, Kaupp 1994). Mit steigender Molmasse werden die PAK und PCDD/F auf kleineren Partikeln gefunden (Kurokawa 1996, Baek 1991). Kaupp et al. (1994) fand bei seinen Untersuchungen hingegen eine Gleichverteilung der Homologenmuster der PCDD/F bei allen Partikelgrößenfraktionen.

3. Charakterisierung der untersuchten Substanzgruppen

3.1 Untersuchte Schwermetalle

Aus Untersuchungen von Abfallverbrennungsanlagen (Reihmann 1995, Fernández 1992), Versuchs- (Wichmann 1995) und Realbränden (Martens 1998, Meharg 1995) ist bekannt, daß die Schwermetalle Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer und Zink regelmäßig in relevanten Konzentrationen auftreten. Daher wurden in der vorliegenden Arbeit die Ausbreitungscharakteristika dieser Elemente unter simulierten Brandbedingungen untersucht.

3.1.1 Blei

Blei dient hauptsächlich zur Herstellung von Akkumulatoren und bleiorganischen Verbindungen. Es wird weiterhin zur Herstellung von Pigmenten, zur Auskleidung von Behältern für aggressive Flüssigkeiten und im Strahlenschutz benutzt. Es besitzt einen Schmelzpunkt von 327,5 °C und einen Siedepunkt von 1.744 °C.

Blei wie auch seine Verbindungen sind toxisch. Sie können inhalativ, oral und dermal aufgenommen werden. Der Transport im Organismus erfolgt im Blut gebunden an die Erythrocyten. Die Akkumulation von Blei erfolgt hauptsächlich in den Knochen, wo es Calcium ersetzt. Besonders kritisch ist die chronische Aufnahme von Blei. Sie führt zur sogenannten Bleikrankheit mit Müdigkeit, Appetitlosigkeit und chronischen Kopfschmerzen. Die bleiorganischen Verbindungen sind teilweise kanzerogen.

3.1.2 Cadmium

Im Jahre 1987 wurden weltweit 20.170 t Cadmium produziert. Cadmiumverbindungen finden Verwendung in Batterien, als Korrosionsschutz für Eisen, als Pigmente, als Stabilisatoren für PVC (Lorenz 1990) und in Schmelzlegierungen. Das reine Metall hat einen Schmelzpunkt von 321 °C und einen Siedepunkt von 767 °C. Bei starkem Erhitzen verbrennt Cadmium an der Luft zu braunem Cadmiumoxid.

Cadmium ist für den Menschen ein nicht-essentielles Element. Der Transport im Organismus erfolgt gebunden an das Metallothionein. Die orale Aufnahme von löslichen Cadmiumsalzen kann zu Erbrechen, Leberschäden, Krämpfen und Schäden im Gastrointestinaltrakt führen. Die Aufnahme von Cadmiumdämpfen verursacht Kopfschmerzen und Reizung der Atemwege. Chronische Intoxikationen führen zu Anosmie, Anämie und Wirbelschmerzen. Im fortgeschrittenen Stadium treten Knochenmarkschädigungen und Osteoporose auf.

3.1.3 Kupfer

Es werden 40 % der jährlichen Kupferproduktion zur Herstellung von Kupferlegierungen verwendet. Das reine Metall findet Verwendung in der Elektroindustrie, bei der Herstellung von Kupferseide und in Destillationsapparaturen. Die Kupfersalze spielen eine wichtige Rolle im Pflanzen- und Holzschutz. Kupferorganische Verbindungen werden in der präparativen organischen Chemie häufig als Katalysatoren eingesetzt. Schmelz- und Siedepunkt von elementarem Kupfer liegen bei 1.083 °C bzw. 2.567 °C.

Kupfer ist als Bestandteil von Proteinen für Mensch und Tier ein essentielles Spurenelement. Dagegen ist die Inhalation von kupferhaltigen Dämpfen, Rauch und die Aufnahme von größeren Mengen löslicher Kupfersalze gesundheitsschädlich. Für niedere Pflanzen sind Kupfer(II)salze ein starkes Gift (Römpp 1996)

3.1.4 Eisen

Eisen ist das wichtigste Gebrauchsmetall, Eisen und Stahl sind in der heutigen Welt allgegenwärtig. Die Welteisenerzeugung lag im Jahr 1987 bei 505 Mio. t Roheisen. Eisen und seine Verbindungen werden aber auch in Arzneimitteln (Eisenpräparaten), bei der Pigmentherstellung und als Katalysatoren in technischen Prozessen, z. B. Haber-Bosch-Verfahren und Fischer-Tropsch-Synthese, eingesetzt (Elschenbroich 1986). Der Schmelzpunkt liegt bei 1.535 °C und der Siedepunkt bei ca. 3.000 °C.

Eisen ist ein essentielles Spurenelement für den menschlichen, tierischen und pflanzlichen Organismus. Es spielt eine wichtige physiologische Rolle als Zentralatom des roten Blutfarbstoffs Hämoglobin, ist in Atmungsenzymen enthalten und ist an der Enzyymbildung in Leber und Muskeln beteiligt. Ein Eisenmangel (Anämie) kann daher zu schweren Krankheitssymptomen führen.

3.1.5 Molybdän

Molybdän wird in Form von seinen Verbindungen als Bestandteil von Katalysatoren, Schmierstoffen, Korrosionsinhibitoren, Spurenelementdüngern und in Pigmenten eingesetzt. Das metallische Molybdän findet Verwendung in der Elektro- und Stahlindustrie beispielsweise zur Herstellung von Gußeisen und hochwarmfester Superlegierungen. Der Schmelzpunkt liegt bei 2.620 °C und der Siedepunkt bei 5.560 °C.

Molybdän ist Bestandteil der Nitrogenase- und Nitratreduktaseenzyme, die bei der Nitrat-Assimilation und -Dissimilation in grünen Pflanzen eine Rolle spielen. In tierischen Organismen wirken Molybdänverbindungen als Atmungskatalysatoren, weiterhin begünstigt Molybdän den Fluorideinbau in den Zahnschmelz.

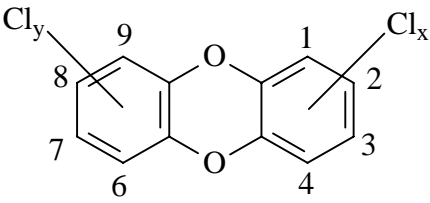
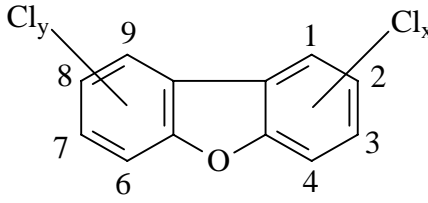
3.1.6 Zink

Der größte Anteil des produzierten Zinks wird für die Verzinkung von Stahl und zur Herstellung von Zinklegierungen verwendet. Zink findet weiterhin Anwendung als Ätzmittel in der Textilindustrie, Reduktionsmittel in der Metallurgie und bei der Herstellung von Druckplatten und galvanischen Elementen (Römpp 1996). Es schmilzt bei 419,5 °C und verdampft bei 907 °C.

3.2 Polychlorierte Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane

Es handelt sich bei polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen (PCDD/F) um chlorierte tricyclische Ether, bei denen zwei Phenylringe mit unterschiedlichem Chlorierungsgrad über zwei orthoständige Sauerstoffatome bzw. ein Sauerstoffatom und eine C-C Bindung miteinander verknüpft sind. Es existieren insgesamt 75 PCDD- und 135 PCDF-Kongenere. Die höhere Zahl der PCDF-Kongenere ergibt sich aus dem Fehlen einer Symmetrieebene. Die Einteilung der Kongenere erfolgt nach dem Chlorierungsgrad in acht Homologengruppen mit unterschiedlicher Isomerenanzahl (Tabelle 5). Als Kongenere bezeichnet man alle Einzelverbindungen. Unter Homologen versteht man alle Verbindungen eines Chlorierungsgrades. Isomere sind die einzelnen Verbindungen einer Homologen-Gruppe.

Tabelle 5: Strukturen und Anzahl der PCDD/F Kongenere

 <p>PCDD</p>		 <p>PCDF</p>	
Anzahl der Chloratome (x+y)	PCDD-Isomere	PCDF-Isomere	
1	2	4	
2	10	16	
3	14	28	
4	22	38	
5	14	28	
6	10	16	
7	2	4	
8	1	1	
Anzahl der Kongenere	75	135	

Bei den PCDD/F handelt es sich um schwerflüchtige Verbindungen mit hoher Lipophilie. Der Dampfdruck und die Wasserlöslichkeit nehmen mit steigendem Chlorierungsgrad ab, der dekadische logarithmische Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser ($\log K_{ow}$) nimmt hingegen zu (Ballschmiter 1996, Rippen 1991, Fiedler 1995). Weiterhin besitzen die PCDD/F eine hohe Toxizität und Persistenz.

Diese Verbindungen werden in der Umwelt kaum metabolisiert und somit biologisch nur schwer abgebaut. Der Abbau der PCDD/F erfolgt unter Umweltbedingungen hauptsächlich photolytisch (Ballschmiter 1996). Je nach Umweltkompartiment liegen die Halbwertszeiten für das 2,3,7,8-TeCDD im Boden bei 1 bis 14 Jahren, in Gewässersedimenten zwischen 550 und 590 Tagen und für gasförmiges 2,3,7,8-TeCDD bei wenigen Stunden (Rippen 1991, Neidhard 1987).

Die Toxizität der PCDD/F hängt sehr stark vom Chlorsubstitutionsmuster ab. Die Kongenere mit 2,3,7,8-Chlorsubstitution (Tabelle 5) haben eine besondere toxikologische Bedeutung, bedingt durch eine spezifische Affinität der Substanzen zu einem zellulären Rezeptor (van Zorge 1989). 2,3,7,8-TeCDD und 2,3,7,8-TeCDF besitzen die höchste Toxizität aller PCDD/F-Kongenere. Die Akkumulation der PCDD/F im Körper erfolgt vorwiegend in der Leber und im Fettgewebe (Korte 1992). Bei den PCDD/F handelt es sich um teratogene und kanzerogene Substanzen, die weiterhin zu Stoffwechsel- und neurologischen Störungen, immuntoxischen und dermalen Effekten führen. Das charakteristische Symptom ist beim Menschen die Chlorakne. Um das toxische Potential und die davon ausgehenden Gefahren der in Umweltproben nur in Mischung vorkommenden PCDD/F abschätzen zu können, wurden in den 80er Jahren verschiedene Systeme von Toxizitätsäquivalentfaktoren (TEF) eingeführt (VDI-Richtlinie 1990, Olson 1989). Bei allen Systemen wird die relative Toxizität der PCDD/F in Relation zum 2,3,7,8-TeCDD als Referenzsubstanz bestimmt. Das internationale System der TEF hat in neuester Zeit eine Novellierung erfahren (WHO 1999). Die in dieser Arbeit verwendeten I-TEF sind in Tabelle 6 enthalten.

Tabelle 6: Toxizitätsäquivalentfaktoren PCDD/F (VDI-Richtlinie 1990, WHO 1999)

	TEF (BGA)	I-TEF		TEF (BGA)	I-TEF
2,3,7,8-TeCDD	1	1	2,3,7,8-TeCDF	0,1	0,1
andere TeCDD	0,01	0	andere TeCDF	0,01	0
1,2,3,7,8-PeCDD	0,1	1	1,2,3,7,8-PeCDF	0,1	0,05
			2,3,4,7,8-PeCDF	0,1	0,5
andere PeCDD	0,01	0	andere PeCDF	0,01	0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1
			2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
andere HxCDD	0,01	0	andere HxCDF	0,01	0
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01
andere HpCDD	0,001	0	1,2,3,4,6,7,9-HpCDF	0,01	0,01
OcCDD	0,001	0,001	andere HpCDF	0,001	0
			OcCDF	0,001	0,001

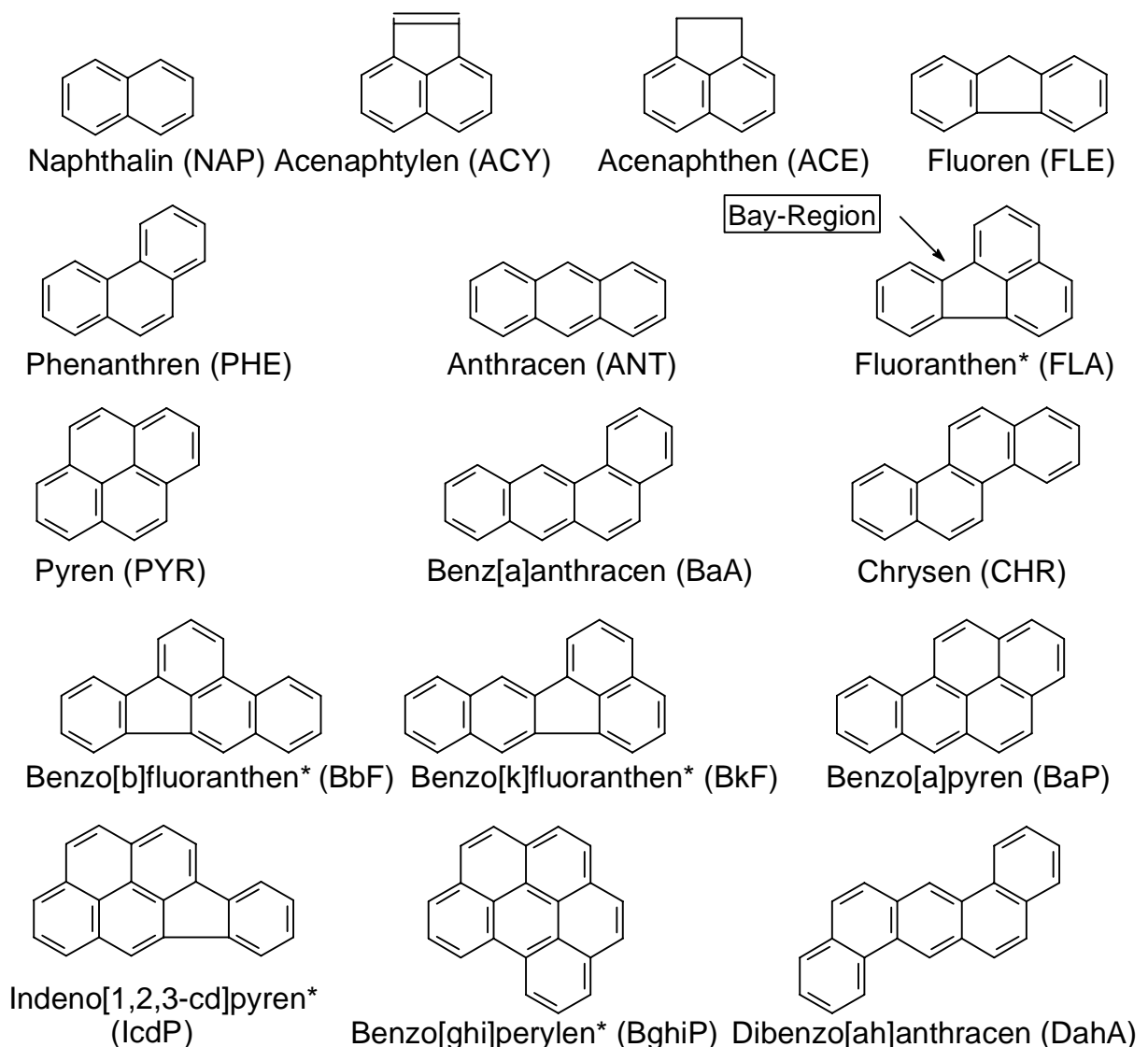
Eine wichtige Primärquelle des Eintrags von PCDD/F in die Umwelt sind Verbrennungen. Hierzu zählen thermische Prozesse in einer Müllverbrennungsanlage (Chang 1999, Weber 1999, Cains 1997, Hunsinger 1997) genauso wie unkontrollierte Schadfeuer (Ruokojärvi 1999, Wobst 1999, Wichmann 1995), weshalb sie hier untersucht werden.

Daneben spielen weitere Primärquellen eine wichtige Rolle. Primärquellen für PCDD/F sind industriechemische Umsetzungen, bei denen sie als technische Verunreinigungen entstehen. Desweiteren können sie bei technischen Prozessen, wie z. B. der Chlorbleiche in der Papierproduktion (Fiedler 1995, Rappe 1993, Ballschmiter 1991), sowie bei metallurgischen und Recycling-Prozessen (Korte 1992) und bei der Chlorung von Trinkwasser gebildet werden (Rappe 1989).

Hinzu kommen die sogenannten Sekundärquellen als Eintrittspfade der PCDD/F in die Umwelt. Es werden in diesem Fall bereits gebildete und gespeicherte PCDD/F freigesetzt. Zu den Sekundärquellen zählen u.a. Klärschlämme, Mülldeponien, Kompost und PCB/PCP enthaltende oder mit PCB behandelte Produkte (Lange 1995).

3.3 Polykondensierte aromatische Kohlenwasserstoffe

Die polykondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) enthalten im Molekül zwei oder mehr kondensierte Ringe, die nur aus den Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebaut sind. Die mögliche Zahl der Verbindungen steigt mit zunehmender Anzahl der kondensierten Ringe an. Untersucht wurden in dieser Arbeit als Indikatorsubstanzen die 16 PAK (Abbildung 8), die die U.S. Environmental Protection Agency (EPA) in eine ihrer Testmethoden aufgenommen hat (EPA 1982). PAK werden bei der thermischen Belastung, Pyrolyse und unvollständigen Verbrennung von organischen Substanzen gebildet. Verbrennungsprozesse und pyrolytische Vorgänge finden global statt, so daß die PAK ubiquitär vorkommen.



*: Leitsubstanzen nach WHO und TVO

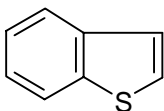
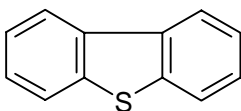
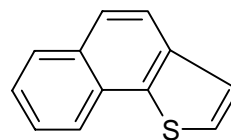
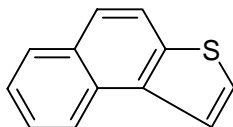
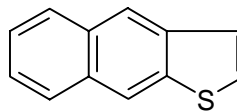
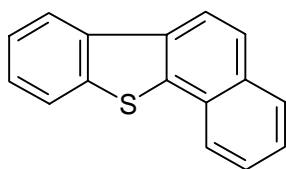
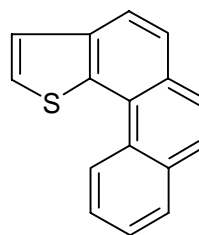
Abbildung 8: PAK-Leitsubstanzen nach US EPA

Die PAK zeichnen sich durch hohe Siedepunkte, hohe Persistenz und geringe Wasserlöslichkeit aus. Die mutagenen und kanzerogenen Wirkungen einiger dieser Verbindungen sind durch eine große Anzahl von Tierexperimenten belegt (Zander 1995). Die PAK mit mehr als drei kondensierten Ringen haben eine große Bedeutung als Umweltkarzinogene (Grimmer 1985). Bei einigen PAK liegt die sogenannte „Bay-Region“ (Abbildung 8) vor und ist charakteristisch für viele karzinogene Stoffe (Fellenberg 1990).

3.4 Polycyclische aromatische Schwefelheterocyclen

Bei Thiaarenen (Thiophene) oder PASH handelt es sich um heterocyclische Verbindungen. Der Aufbau gleicht denen der PAK, wobei aber ein Ringkohlenstoffatom durch Schwefel ersetzt ist (Zander 1995). Die bekanntesten Vertreter dieser Substanzklasse sind Benzo[b]thiophen und Dibenzothiophen (Abbildung 9). Es handelt sich hierbei um die schwefelhaltigen Analoga von Inden und Fluoren. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften der PASH, wie z. B. Wasserlöslichkeit und Dampfdruck, sind denen der PAK ähnlich, so daß man sie häufig vergesellschaftet vorfindet (Wobst 1999, Wise 1988, Wise 1986). Die PASH und PAK sind z. B. in ähnlichen Konzentrationen in fossilen Brennstoffen (Heizöl, Steinkohleteer) sowie deren Veredelungsprodukten enthalten (Heizöl, Kohleverflüssigungsprodukte) (Rolfes 1997, Grimmer 1989). Durch die Verbrennung können sie in die Umwelt gelangen (Jacob 1990). Weiterhin können die PASH wie die PAK erst bei der Verbrennung in Anwesenheit von Schwefel oder schwefelhaltigen Verbindungen bei Temperaturen von 700 °C gebildet werden (Cohen 1993, Jacob 1990). In besonders hohen Konzentrationen kommen die PASH im ungefilterten Steinkohlerauch vor (Grimmer 1989).

Die Mutagenität und Kanzerogenität einiger PASH sind vergleichbar mit denen der PAK (Jacob 1990). Einige der PASH sind wirksamere Karzinogene, als deren isostere PAK. Das Benzo[b]naphtho[2,1-b]thiophen zeigt eine höhere Tumorbildungsrate als das carbocyclische Struktur analogon Chrysen (Grimmer 1989).

**Benzo[b]thiophen (BTP)****Dibenzothiophen (DTP)****Naphtho[1,2-b]thiophen (NTP [1,2-b])****Naphtho[2,1-b]thiophen (NTP [2,1-b])****Naphtho[2,3-b]thiophen (NTP [2,3-b])****Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (BNTP [2,1-d])****Phenanthro[3,4-b]thiophen (PTP [3,4-b])****Abbildung 9:** Untersuchte polycyclische aromatische Schwefelheterocyclen

4. Material und Methoden

4.1 Probenahme nach Realbränden

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Realbrände im Stadtgebiet von Braunschweig untersucht. Es handelte sich um einen Wohnungs- und einen Autowerkstattbrand. Es wurden jeweils getrennte Proben für die organische und anorganische Analytik genommen. Die Aufarbeitung der Proben ist in Kapitel 4.5 und 4.7 beschrieben. In den Abschnitten 4.6 und 4.8 werden Meßparameter für die anorganische und organische Analytik angegeben.

4.1.1 Wohnungsbrand in der Rostockstraße

Alarmierung der Feuerwehr:	16.12.98 um 23:50 Uhr
Probenahme:	17.12.98 um 14:00 Uhr
	18.12.98 um 11:00 Uhr
Schaden:	ca. 400.000 DM

Brandursache war eine umgefallene Kerze im Wohnzimmer. Das Wohnzimmer und die Küche sowie der Eingangsbereich waren völlig ausgebrannt. Die Größe des Brandherds betrug ca. 120 m². Die Tür zur Abstellkammer war zu Beginn des Brandes geschlossen und brannte erst im Verlauf des Brandes durch. Es waren nur geringe Brandspuren in der Abstellkammer zu finden; sie war stark verrußt (Decke/Schränke). Im Türbereich hatte sich die Tapete durch die Hitze von der Wand gelöst.

In weiterer Entfernung zum Brandherd lag das Badezimmer und das Arbeitszimmer. In keinem der beiden Zimmer konnten Brandspuren gefunden werden. Das Badezimmer war erst ab einer Höhe von ca. 1,20 m aufwärts, das Arbeitszimmer hingegen stark bis fast zum Boden verrußt. Die große Hitze in beiden Räumen ließ Kunststoffteile schmelzen (Fernseherrückwand, Handy etc.). Die Fenster wurden erst durch die Feuerwehr von außen eingeschlagen. Insgesamt 7 Proben wurden

aus der Abstellkammer, dem Badezimmer, dem Arbeitszimmer und dem Durchgang vom Eingangsbereich zum Arbeitszimmer genommen (Tabelle 7, Abbildung 10).

Tabelle 7: Probenverzeichnis vom Wohnungsbrand, BS-Rostockstr., 16.12.1998

Proben	Ort der Probenahme	Art der Probe	beprobte Fläche	Menge
1.1	Fliesen im Bad	Wischprobe	3410 cm ²	
1.2	Glastür zum Arbeitszimmer	Wischprobe	5334 cm ²	
1.3	Arbeitszimmerdecke über der Tür	Rauhfasertapete	3848 cm ²	118,8 g
1.4	Arbeitszimmerdecke im Raum	Wischprobe	4125 cm ²	
1.5	Durchgang zum Bad/Arbeitszimmer	Stofftapete	5200 cm ²	161,7 g
1.6	Abstellraum dicht am Brandherd	verb. Tapete	6330 cm ²	44,13 g
1.7	Abstellraum dicht am Brandherd	Wischprobe	4050 cm ²	

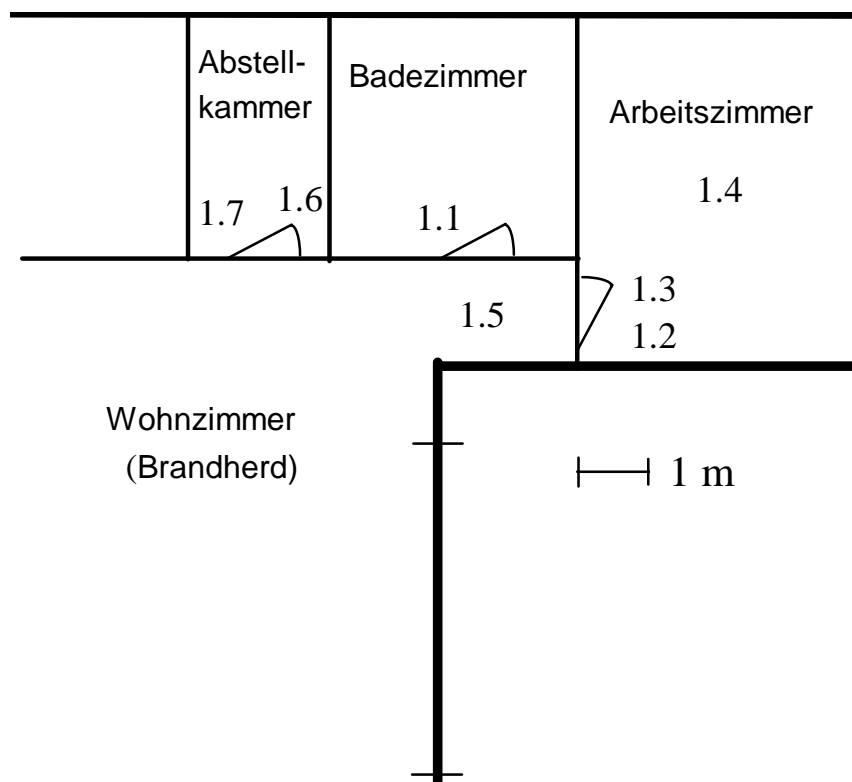


Abbildung 10: Lageskizze der Wohnung in der BS-Rostockstraße

4.1.2 Werkstattbrand in der Timmerlaher Straße

Alarmierung der Feuerwehr:	12.2.99 um 3:30 Uhr
Probenahme:	12.2.99 um 13:00 Uhr
Brandort:	Autowerkstatt und Showtechnikbetrieb
Schaden:	ca. 500.000 DM

Brandursache war die Explosion von mehreren Propangasflaschen in einer Autowerkstatt. Durch die Wucht der Explosion wurden teilweise die Tanks von vier in der Werkstatt stehenden Autos aufgerissen. Die Größe des Brandherds betrug ca. 260 m². Beide Rolltore zur Werkstatt waren bei Brandbeginn geschlossen. Aber aufgrund der Größe des Raumes war von einer mäßigen Sauerstoffversorgung auszugehen. Die Zerstörung des vom Feuer stark angegriffen Werkstattdachs durch die Feuerwehr bewirkte eine bessere Sauerstoffversorgung des Brandes.

Die Brandgase waren durch die teilweise zerstörte Trennwand in den beprobten Teil der Halle gelangt. Auch in diesem Teil war die Dachkonstruktion teilweise zerstört. Große Teile des Bodens waren mit verbranntem Deckenmaterial bedeckt. In der beprobten Halle war ein LKW ausgebrannt, dessen Ladefläche wahrscheinlich mit einer PVC-Plane abgedeckt war. Weitere Brandherde konnten in diesem Teil der Halle nicht entdeckt werden.

Es wurden insgesamt 5 Proben genommen (Tabelle 8 und Abbildung 11).

Tabelle 8: Probenverzeichnis vom Werkstattbrand

Proben	Ort der Probenahme	Art der Probe	beprobte Fläche	Menge
2.1	ca. 2 m vom Eingang entfernt	verbrannte PU-Hartschaum-Platten	*	
2.2	Innenseite vom Rolltor	Wischprobe	7.426 cm ²	
2.3	Oberfläche eines Wohnwagens	Wischprobe	4.836 cm ²	
2.4	Hallenmitte	verbrannte PU-Hartschaum-Platten	*	
2.5	Hallenecke gegenüber dem Eingang	Pappbezug von der Hallenwand	10.736 cm ²	276,2 g

* bei den Proben 2.1 und 2.4 handelt es sich um Brandreste.

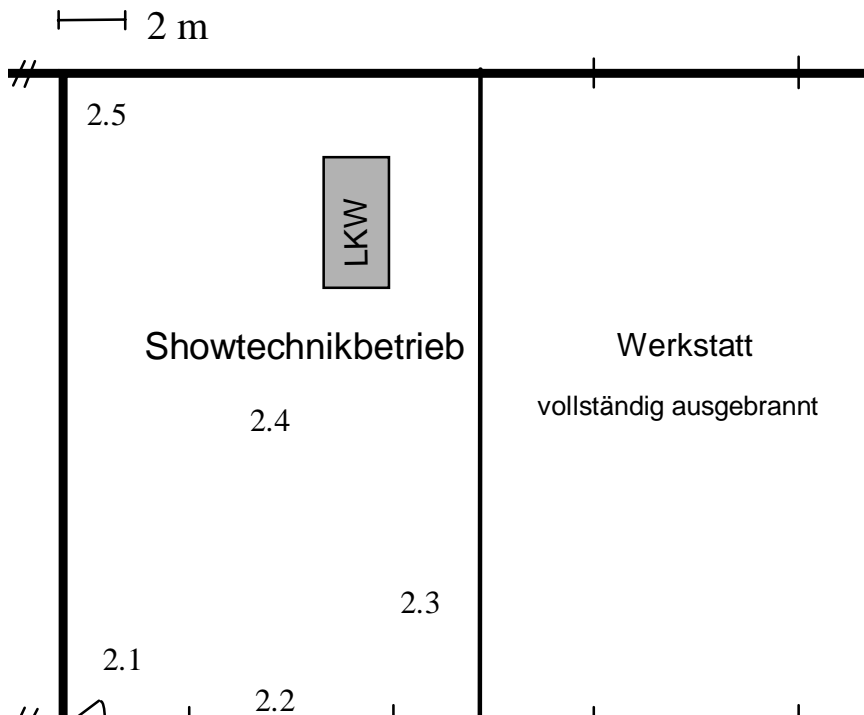


Abbildung 11: Lageskizze der beprobten Halle

4.2 Untersuchung von zwei Tunnelversuchsbränden

Untersucht wurden die Rückstellproben zweier Fahrzeugbrände aus einem Versuchstunnel (EUREKA Projekt EU 499 Firetun, Fire Protection in Traffic Tunnels, 1994). Im Rahmen des Projekts wurden unter anderem ein Ford Taunus Combi Baujahr 1974 mit einer Brandlast von ca. 6.000 MJ und ein U-Bahn-Waggon der Hamburger Verkehrsbetriebe mit einer Brandlast von ca. 41.000 MJ verbrannt. Die Probenahme erfolgte mit Hilfe von Baumwolltüchern, die in Luftströmungsrichtung in einer Entfernung von 70 bis 140 m vom Fahrzeug entfernt aufgehängt wurden. In dieser Arbeit wurden die Schwermetallgehalte auf den Baumwolltüchern untersucht. Die Probenaufarbeitung und Meßparameter sind in Abschnitt 4.5 und 4.6 beschrieben.

4.3 Aufbau der Laborverbrennungsapparatur

Mit Hilfe einer Laborverbrennungsapparatur wurde das Ausbreitungsverhalten von Schwermetallen und organischen Schadstoffen untersucht. Die verwendete Versuchsanlage bestand gemäß Abbildung 12 aus einem Rohrofen mit 1 m Quarzrohr, Gasversorgung und Probenahmeeinheit. Das Probengut wurde mit dem Quarzschiffchen über die Vorderseite des Verbrennungsrohres zugeführt. Die Gasversorgung wurde über zwei Rotameter geregelt, so daß Flußrate und Zusammensetzung genau eingestellt werden konnten. Die technischen Daten sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die Verbrennungsgase strömten nach Verlassen des Quarzrohres durch einen Glaswollepfropfen und durch einen Liebigkühler. Anschließend wurde das Gas durch einen Glasfaserfilter und zum Abschluß durch eine mit 10 %iger HNO_3 -Lsg gefüllte Waschflasche für die Schwermetallbestimmung bzw. mit Toluol für die Bestimmung der PAK und PCDD/F geleitet. Die Probenahme nach Versuchsdurchführung erfolgte an fünf verschiedenen Stellen: Schiffchen (6), Glaswollepfropfen (9), Kühler (10), Glasfaserfilter (11) und Waschflasche (12).

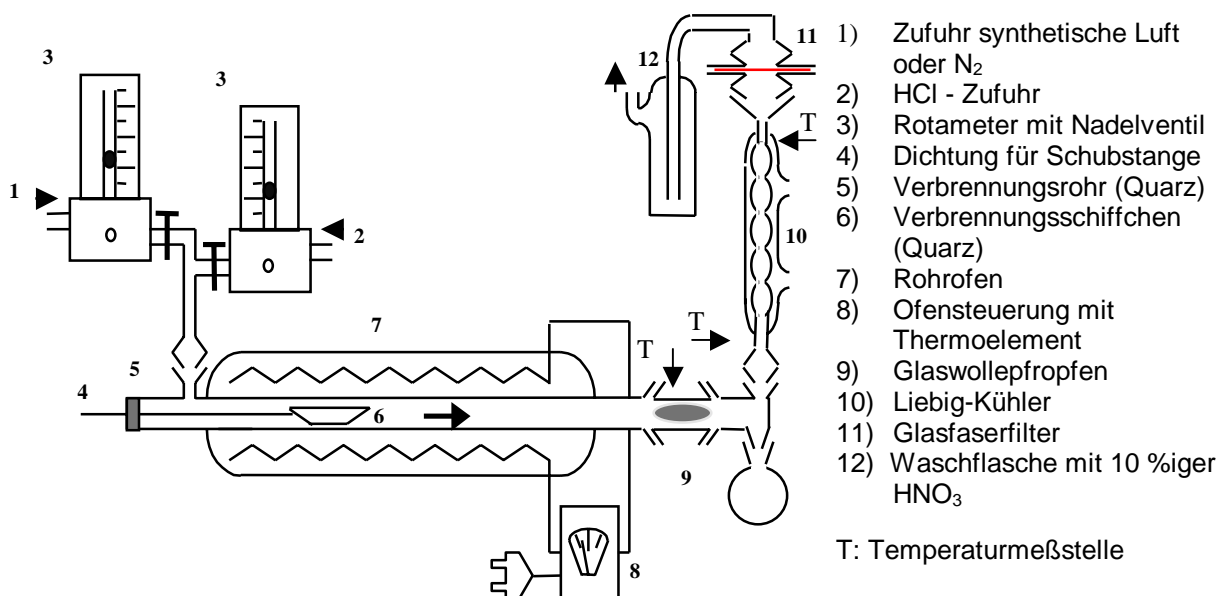


Abbildung 12: Darstellung der Verbrennungsapparatur

Im Glaswollepfropfen wurden größere Rußpartikel zurückgehalten, während feinere Partikel vom Glasfaserfilter abgefangen wurden. Es wurde so eine Größenfraktionierung der Rußpartikel erreicht. Flüchtige, nicht partikelgetragene Schwermetalle wurden in der Absorptionslösung aufgefangen. Der Rückstand im

Schiffchen, die Oberflächenablagerungen im Kühler sowie der Glasfaserfilter und die Absorptionsflüssigkeit wurden nach dem Versuch elementanalytisch bearbeitet.

Der Vordruck für Luft und Stickstoff wurde mit Hilfe eines Druckminderers auf 1 bar eingestellt. Mit Hilfe des Rotameters wurde der Volumenstrom auf 1 L/min eingeregelt und vor Versuchsbeginn durch eine zeiterfaßte Wasserverdrängung in einem Standzylinder überprüft. Der Volumenstrom des Chlorwasserstoffgases wurde durch ein Nadelventil am Rotameter und der Gasflasche auf einen konstanten Wert eingestellt. Ein Überdruckventil im System verhinderte das Aufbauen eines Überdrucks.

Tabelle 9: Technische Daten der Verbrennungsapparatur

Rohrofen:	Gerätetyp:	Heraeus ND1
	max.Temperatur:	1.000 °C
	Länge:	62 cm
	Durchmesser:	5,2 cm
Verbrennungsrohr:	Länge:	110 cm
	Innendurchmesser:	3,2 cm
Quarzschiffchen:	Länge:	15 cm
	Breite:	1,9 cm
	Höhe:	1,3 cm
Rotameter:	Snap-in Kleindurchflußmesser für Meßstoff Luft/Stickstoff	
	Meßbereich 200 – 3.500 mL/min bei 20 °C und 1,013 bar	
	FP-1/8“-25-G-5 // CrNi 1,4401	
	BAILEY-Fischer & Porter GmbH, Göttingen	
	Glaskonus-Durchflußmesser für Meßstoff HCl-Gas, trocken	
	Meßbereich 20 - 350 mL/min bei 20 °C und 1,013 bar,	
	Dichte: 1,527 kg/m ³	
	FP-1/8“-08-G-5 // Glas	
	BAILEY-Fischer & Porter GmbH, Göttingen	

Die Temperatur wurde bei einem Volumenstrom von 1.000 mL synthetischer Luft/min auf 600 °C bzw. 800 °C eingestellt. Dazu wurde ein Ni-Cr/Ni-Thermoelement (GTH 1150, Greisinger electronic) bis in die Mitte des Ofens eingebracht und die Temperaturregelung so eingestellt, daß eine mittlere Temperatur von 600 °C bzw. 800 °C vorlag. Die Temperatur schwankte bei 600 °C und 800 °C in einem Bereich von ± 12 °C bzw. ± 16 °C (Abbildung 13).

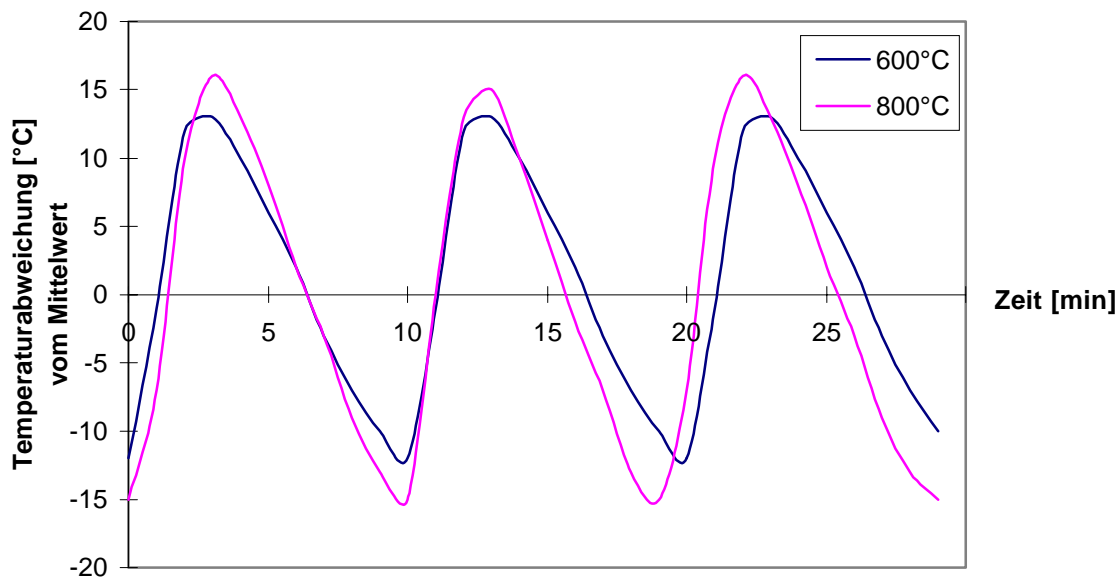


Abbildung 13: Temperaturschwankung des Ofens im stationären Zustand bei 600 °C und 800 °C

Der Temperaturverlauf innerhalb des Ofens bei 600 °C und 800 °C vom Schiffchen bis zur Absorptionslösung der Probennahmeapparatur ist in Abbildung 14 dargestellt.

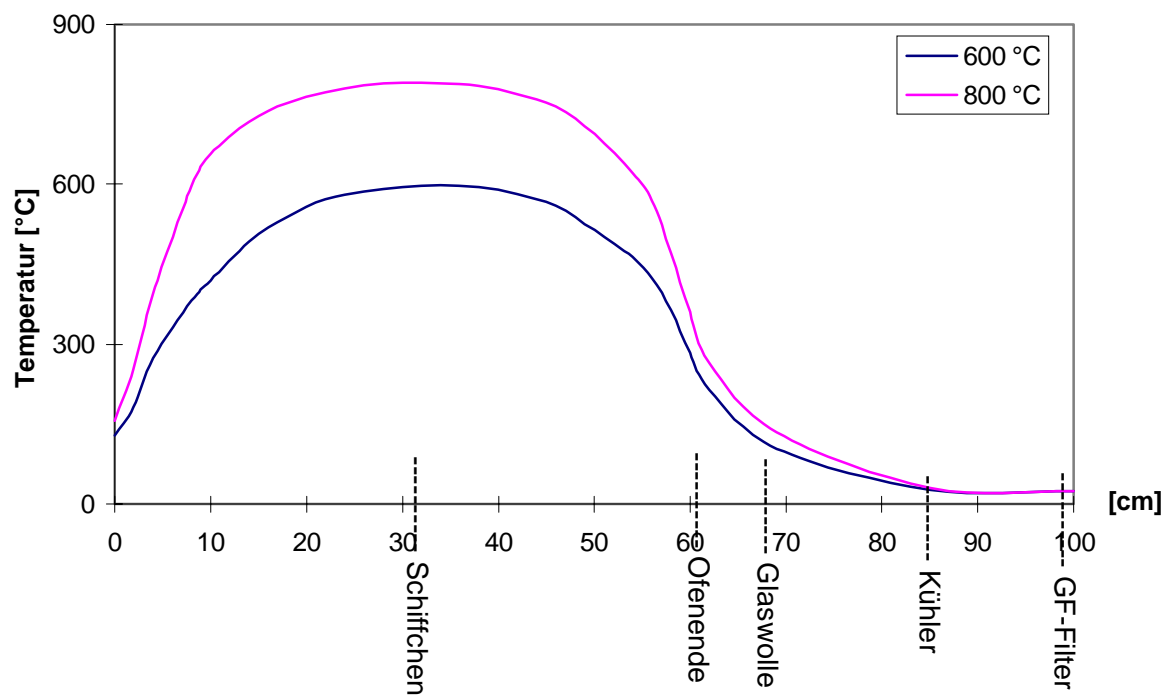


Abbildung 14: Temperaturverlauf innerhalb der Verbrennungsapparatur

4.4 Versuchsdurchführung

Bei den Laborverbrennungsversuchen wurden als Brandgut zwei Gemische mit unterschiedlicher Zusammensetzung verwendet (Brandgut I und Brandgut II).

Brandgut I:

50 % Quarzpulver (Merck):	Partikelgröße $\geq 0,099$ mm Glühverlust $\leq 0,2$ % purum
25 % Cellulosepulver (Aldrich):	microkristallin Dichte $0,600 \text{ g/cm}^3$
25 % Polyethylen (Techno-Polymer GmbH):	Pulver, grau Partikelgröße $\leq 0,5$ mm

Brandgut II:

50 % Quarzpulver (Merck):	Partikelgröße $\geq 0,099$ mm Glühverlust $\leq 0,2$ % purum
50 % Polystyrol (BASF):	Pulver, glasklar Partikelgröße $\leq 0,5$ mm

4.4.1 Untersuchung des Schwermetalltransports

Untersucht wurde der Einfluß der Parameter Temperatur, Atmosphäre, Brandgut und HCl-Konzentration in der Atmosphäre auf das Ausbreitungsverhalten von Schwermetallen bei Verbrennungsprozessen. Die Versuche wurden in synthetischer Luft und Stickstoffatmosphäre sowie unter Zudosieren von 9 vol.% gasförmigem HCl bei Temperaturen von 600 °C und 800 °C durchgeführt. Es handelt sich hierbei um Temperaturen, die häufig bei Realbränden auftreten. Mit den gewählten Bedingungen sollte die Vollbrandphase nach dem flash-over (Abbildung 2) simuliert

werden. Wenn nicht anders angegeben, wurden bei allen Versuchen eine Flußrate 1 L/min und eine Versuchsdauer 30 min eingestellt. Die untersuchten Metalle Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer, Molybdän und Zink wurden als Oxide (PbO , CdO , Fe_2O_3 , CuO und MoO_3) im Gemisch und ausgewählte Metalle auch einzeln eingesetzt. Die Einwaage der Oxide wurde so vorgenommen, daß jeweils 50 mg des entsprechenden Metalls vorlag. Die Versuche wurden mit und ohne Brandgut durchgeführt.

4.4.2 Untersuchung der PAK- und PCDD/F- Bildung und Verteilung

Untersucht wurden die Einflüsse von einem Schwermetallgemisch, Kupfer(II)oxid, der Versuchsdauer sowie des Volumenstroms auf die Bildung und Verteilung der PCDD/F und PAK. Dazu wurden Versuche ohne Schwermetallzusatz, mit Zusatz von Kupfer(II)oxid und mit Zusatz von einem Schwermetallgemisch (PbO , CdO , Fe_2O_3 , CuO und MoO_3) durchgeführt. Weiterhin wurde das Schwermetallgemisch in einem Zusatzversuch durch die gleiche Menge Quarzpulver ersetzt. Zur Untersuchung des Einflusses der Versuchsdauer auf die PAK- und PCDD/F-Bildung und -Verteilung wurden die Versuche ohne Schwermetallzusatz 30 min, 10 min und 5 min lang durchgeführt. Alle Experimente wurden bei 600 °C in Luft/HCl-Atmosphäre (9 % HCl) durchgeführt. In jedem Versuch wurde 1 g Brandgut eingesetzt. Zur Bestimmung des Einflusses des Volumenstroms wurde dieser von normalerweise 1 L/min bei einem Versuch exemplarisch auf 2 L/min erhöht.

4.5 Probenvorbereitung für die anorganische Analytik

Die Probenahme nach Versuchsdurchführung erfolgte an fünf verschiedenen Stellen: Schiffchen, Glaswollepfropfen, Kühler, Glasfaserfilter und Waschflasche (vgl. Abbildung 12). Die Rückstände des Schiffchens, die Glaswolle, die Oberflächenablagerungen im Kühler und der Glasfaserfilter wurden jeweils in ein Aufschlußgefäß überführt. Anschließend wurden die entsprechenden Glasgeräte mit wenig 10 %iger HNO_3 gespült und ebenfalls in die Aufschlußgefäße überführt. Die Aufarbeitung der Proben erfolgte mit einem Königswasseraufschluß: Dazu wurden die Proben mit 2 mL HCl (37 %) und 7 mL HNO_3 (65 %) versetzt und 2 Std. auf 120 °C erhitzt. Etwaige Rückstände wurden von der Probenlösung abflitriert, in Teflongefäße überführt, mit 12 mL 60%iger HNO_3 und 3 mL 30%iger H_2O_2 versetzt und einem mikrowelleninduzierten Druckaufschluß unterzogen (Parameter Tabelle 10). Beide Lösungen wurden nochmals filtriert und in einen 50 mL Meßkolben überführt. Dieser wurde mit 0,5 molarer HNO_3 bis zur Eichmarke aufgefüllt und anschließend bis zur Messung im Kühlschrank bei 5 °C aufbewahrt.

Tabelle 10: Technische Daten und Programmierung der Mikrowelle

Gerätetyp:	MDS-2000 (CEM Corporation)				
max. Leistung:	630 W				
Programmierung:		Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4
	Druck :	47 psi	87 psi	150 psi	174 psi
	Temp.:	180 °C	180 °C	180 °C	180 °C
	Haltezeit:	5 min	5 min	5 min	10 min

4.6 Messung der Schwermetalle

Die Messung der Proben erfolgte an einem optischen Emissionsspektrometer mit induktiv gekoppeltem Argonplasma (ICP-OES). Die gerätespezifischen Daten sind in Tabelle 11 enthalten. Die Proben aus dem Verbrennungsofen wurden auf folgende Schwermetalle untersucht: Kupfer, Blei, Cadmium, Eisen, Molybdän und Zink. In den Realbrandproben und den Tunnelversuchsbränden wurden zusätzlich die Konzentrationen von Antimon, Chrom, Kobalt und Nickel bestimmt. Die verwendeten Meßparameter sind in Tabelle 12 angegeben.

Tabelle 11: ICP-OES-Geräteparameter

Gerätetyp:	JY 70 Plus (ISA JOBIN YVON)		
Generatorleistung:	900 Watt		
Beobachtungshöhe:	ca 18 mm oberhalb der Spule		
Zerstäubertyp:	Cross-flow-Zerstäuber; mittlere Tröpfchengröße 5-20 µm		
Zerstäubergasdruck:	2,6-3,1 • 10 ⁵ Pa		
Probentransport:	peristaltische Pumpe		
Autosampler:	Modell Gilson 222 (Gilson/Abimed)		
Flußmenge:	1 mL Probe/min		
Gasflüsse:	Plasma-Gas:	14 L/min	
	Zerstäuber-Gas:	1,5 L/min	
	Coating-Gas:	0,2 L/min	
	Carrier-Gas:	0,4 L/min	
Spektrometer:	stickstoffgespülter Poly- und Monochromator		
Integrationszeit:	simultan	10 s	Doppelbestimmung
	sequentiell	2 s	Doppelbestimmung
Berechnung:	Gausfitting mit 3 Meßpunkten		

Tabelle 12: Verwendete Meßparameter

Schwermetalle	Spektrallinien	Meßart	Spannung
Antimon	206,833 nm	seq	993 V
	217,581 nm	seq	993 V
Blei	220,353 nm	seq	993 V
Cadmium	214,438 nm	seq	763 V
	226,502 nm	sim	872 V
	228,802 nm	seq	723 V
Chrom	205,552 nm	sim	872 V
	267,716 nm	sim	833 V
Eisen	259,940 nm	sim	703 V
Kupfer	219,958 nm	seq	993 V
	224,700 nm	seq	863 V
	324,754 nm	sim	540 V
Kobalt	228,616 nm	sim	872 V
	238,892 nm	seq	993 V
Molybdän	202,030 nm	seq	931 V
Nickel	231,604 nm	sim	872 V
Zink	202,548 nm	seq	863 V
	206,200 nm	seq	903 V
	213,856 nm	sim	798 V

sim: simultan

seq: sequentiell

4.7 Probenvorbereitung für die organische Analytik

Die Probenahme nach Versuchsdurchführung für die organische Analytik erfolgte an den gleichen fünf Probenahmestellen wie die Schwermetallanalytik. Die verrußte Glaswolle wurde aus dem Glashalter entfernt und in einen 1 L Rundkolben gegeben. Der Glaswollehalter wurde dreimal je 5 min im Ultraschallbad mit Toluol extrahiert, um die Rußanhaftungen zu entfernen. Die Lösungen wurden ebenfalls in den Rundkolben gegeben und mit Toluol auf ca. 500 mL aufgefüllt. Das Verbrennungsröhr wurde mit dieser Lösung 16 Stunden unter Rückfluß extrahiert. Der Kühler wurde zusammen mit dem T-Stück ebenfalls für die Dauer von 16 Stunden lichtgeschützt mit Toluol extrahiert. Der Glasfaserfilterhalter wurde mit einem toluolgetränkten Papiertuch ausgewischt. Das Papiertuch wurde zusammen mit dem Glasfaserfilter in eine Soxhlethülse überführt und mit Toluol 16 Stunden lang lichtgeschützt extrahiert. Das Schiffchen und die Absorptionslösung zusammen mit den Glasperlen aus dem Absorptionsgefäß wurden ebenfalls in Soxhlethülsen gefüllt und extrahiert. Die Extrakte wurden auf je 50 mL eingeeengt und wie folgt aufgeteilt:

- 40 mL für Dioxin-Analytik
- 5 mL für PAK-Analytik
- 5 mL als Rückstellextrakt

4.7.1 Clean-up für die Analytik der PCDD/F

Die Extrakte wurden einem modifizierten säulenchromatographischen Clean-up in drei Schritten in Anlehnung an Hagenmaier (Dettmer 1996) unterworfen, um die Matrixbestandteile von den PCDD/F abzutrennen. Die 40 mL des Probenextrakts wurden zunächst in Heptan umgelöst und auf ca. 10 mL eingeeengt. Die Trennphase der ersten Säule bestand aus Aluminiumoxid. Mit Hilfe dieser Säule wurden unpolare Störsubstanzen, wie z. B. PAK, Chlorbenzole, PCB und polychlorierte Naphthaline, abgetrennt.

Aufbau der Makro-Aluminiumoxid-Säule

Die Säulenfüllung der Chromatographiesäule mit Hahn (1,6 x 30 cm) bestand aus (von oben nach unten):

10 g Natriumsulfat
25 g Alumina B Super 1
Glaswollepropfen

Die Konditionierung erfolgte mit 100 mL n-Heptan. Anschließend wurden 50 µL $^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-PCDD/F (50 pg/µL) auf die Säule gegeben. Nach Aufgabe der Probe wurde mit folgenden Lösemittelgemischen eluiert:

1. 100 mL n-Heptan/Essigsäureethylester (99:1 v/v)
2. 180 mL n-Heptan/Essigsäureethylester (90:10 v/v)

Die erste Fraktion wurde verworfen. Die zweite Fraktion enthielt die PCDD/F. Die erhaltene Fraktion wurde am Rotationsverdampfer auf 5-10 mL eingeeengt und auf die 2. Säule aufgegeben. Bei dieser Säule handelte es sich um eine reaktive Kombinationssäule verschieden konditionierter Kieselgele. Die erste reaktive Phase bestand aus mit konz. Schwefelsäure versetztem Kieselgel. Diese Phase dient zur Abtrennung oxidierbarer und sulfonierbarer Verbindungen. Mit der zweiten Phase werden alkalisch verseifbare Verbindungen entfernt; sie besteht aus mit Natronlauge versetztem Kieselgel. Die PCDD/F sind gegenüber dieser Behandlung chemisch inert. Die Reaktionsprodukte fallen zum größten Teil in dem unpolaren Lösemittel aus und werden auf dem Kieselgel adsorbiert.

Aufbau der gemischten Kieselgelsäule:

Als Chromatographiesäule wurde eine Glassäule mit Hahn (1,6 x 30 cm) verwendet. Das verwendete Kieselgel wurde 2 Stunden bei 180 °C im Trockenschrank konditioniert. Die Säule wurde folgendermaßen gefüllt (von oben nach unten):

10 g Natriumsulfat
2 g neutrales Kieselgel
10 g saures Kieselgel (44 Gew-% konz. H_2SO_4)
2 g neutrales Kieselgel
5 g basisches Kieselgel (33 Gew-% 1N NaOH)
2 g neutrales Kieselgel
Glaswollepropfen

Die Säule wurde mit 100 mL n-Heptan konditioniert. Nach der Probenaufgabe wurde mit 250 mL n-Heptan eluiert und auf wenige Milliliter eingengt. Zur vollständigen Abtrennung der Reaktionsprodukte wurde eine verkleinerte Version der Makro-Aluminiumoxidsäule durchgeführt. Sowohl Adsorbens- als auch Elutionsmittelmengen wurden reduziert. Diese Mini-Aluminiumoxidsäule hatte folgenden Aufbau:

Aufbau der Mini-Aluminiumoxidsäule:

Eine dünne Chromatographiesäule (0,8 x 30 cm) wurde mit (von oben nach unten):

2 g Natriumsulfat und
4 g Alumina B Super 1
Glaswollepropfen

gefüllt und mit 10 mL n-Heptan konditioniert. Nach Probenaufgabe erfolgte die Elution mit.

1. 20 mL n-Heptan / Essigsäureethylester (99:1 v/v)
2. 35 mL n-Heptan / Essigsäureethylester (90:10 v/v).

Die zweite Fraktion wurde am Rotationsverdampfer auf ca. 2 mL eingengt und im Stickstoffstrom bis zur Trockene abgeblasen. Der Rückstand wurde in 50 µL iso-Octan und 50 µL 1,2,3,4-¹³C-TeCDD (50 pg/µL) als internem Standard aufgenommen und mit Hilfe einer Pasteurpipette in ein GC-Micro-Vial überführt. Die Probe wurde bis zur Messung bei -20 °C aufbewahrt.

4.7.2 Clean-up für die Analytik der PAK

Für die PAK-Analytik wurden 5 mL Probenextrakt eingengt und in n-Heptan umgelöst. Für die Aufreinigung wurde neutrales Aluminiumoxid eingesetzt, das 2 Stunden lang bei 180 °C im Trockenschrank konditioniert und anschließend mit 2 % Reinstwasser desaktiviert wurde.

Aufbau der neutralen Aluminiumoxidsäule

In einer Glassäule (Ø : 1,6 cm; l : 30 cm) mit Hahn wurden von oben nach unten 4 g Natriumsulfat und 20 g neutrales Aluminiumoxid (desaktiviert mit 2 % Reinstwasser)

gefüllt und mit 50 mL n-Heptan konditioniert. Nach Probenaufgabe in 5 mL Toluol erfolgte die Elution mit 60 mL Heptan/Essigsäureethylester (95:5 v/v).

Das Eluat wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt und nach Überführen in einen 1 mL Meßkolben im Stickstoffstrom abgeblasen. Als interner Standard wurden 100 µL Benzo[a]pyren-d₁₂ (500 pg/µL) zugegeben und auf 1 mL aufgefüllt. Die Meßlösung wurde in ein GC-Vial überführt und bis zur Messung bei -20 °C aufbewahrt.

4.7.3 Clean-up für die Analytik der PAK und PASH bei den Realbrandproben

Bei der Aufarbeitung der Realbrandproben wurden für die PAK und PASH ein gemeinsames Clean-up durchgeführt. Es handelt sich um ein modifiziertes PAK Clean-up. Es wurde ebenfalls eine Chromatographiesäule mit neutralem Aluminiumoxid verwendet, aber die Elutionsmittel wurden folgendermaßen abgeändert (vgl. Abschnitt 4.5.2):

1. 60 mL n-Heptan/Essigsäureethylester (95:5 v/v)
2. 60 mL n-Heptan/Essigsäureethylester (90:10 v/v)

Die weitere Probenbearbeitung wurde wie oben beschrieben durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.5.2).

4.8 Messung der PCDD/F, PAK und PASH

Die Untersuchung der aufgearbeiteten Probenextrakte auf PCDD/F, PAK und PASH erfolgte mit Hilfe von GC/MS-Meßtechnik. Zur Erhöhung der Nachweisempfindlichkeit wurden die Messungen im SIM-Mode (Selected Ion Monitoring) durchgeführt. Die allgemeinen GC/MS-Geräteparameter sind in Tabelle 13 und die speziellen Meßparameter in Tabelle 14 zu finden. Die gaschromatographische Trennung der PCDD/F und PAK erfolgte mit Hilfe einer unpolaren Trennsäulen (DB 5, J&W Scientific), die TeCDD/F bis HxCDD/F wurden zusätzlich mit Hilfe einer polaren Trennsäule (CP-Sil 88, Chrompack) separiert.

Tabelle 13: GC/MS-Geräteparameter

Gaschromatograph:	GC-17A mit Autosampler AOC-20i (Shimadzu)
Detektor:	QP 5050A (Shimadzu)
Injektorprogramm:	80 °C (90 s); 250 °C/min; 280 °C (10 min)
Transferline:	DB5: 300 °C CP-Sil88: 250 °C
Injektionsvolumen:	DB5: 2 µL (splitless) CP-Sil88: 3 µL (splitless)
Flußrate:	1 mL/min
Trärgas:	Helium 4.6
Elektronenstoßionisation:	70 eV

Tabelle 14: Spezielle Meßparameter für die PCDD/F, PAK und PASH

PCDD/F:		
Säule:	DB-5 MS:	Länge: 30 m, i.D.: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm
	CP-Sil 88:	Länge 50 m, i.D.: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm
Temperaturprogramm:	DB-5 MS:	60 °C (4 min); 25 °C/min; 160 °C; 6 °C/min; 300 °C (10 min)
	CP-Sil 88:	80 °C (4 min); 30 °C/min; 180 °C; 3 °C/min; 240 °C (55 min)
Kopfdruck [kPa]:	DB-5 MS:	51,4 (4 min); 9,5 kPa/min; 91,0; 2,4 kPa/min; 148 (15 min)
	CP-Sil 88:	101,8 (2 min); 12,7 kPa/min; 148,8; 1,4 kPa/min; 176,4 (55 min)
PAK:		
Säule:	DB-5 MS:	Länge: 30 m, i.D.: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm
Temperaturprogramm:	DB-5 MS:	80 °C (1min); 10 °C/min; 300 °C (10 min)
Kopfdruck [kPa]:	DB-5 MS	58,9 (1 min); 4,1 kPa/min; 148,0 (20 min)
PASH:		
Säule:	DB-5 MS:	Länge: 30 m, i.D.: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm
Temperaturprogramm:	DB-5 MS:	65 °C (2 min); 20 °C/min; 130 °C; 4 °C/min 250 °C 10 °C/min; 300 °C (10 min)
Kopfdruck [kPa]:	DB-5 MS	54,7 (1 min); 7,1 kPa/min; 2,4 kPa/min; 148,0 (10 min)

Die unpolare Säule (DB 5, J&W Scientific) diente zur Auftrennung der tetra- bis octachlorierten Homologe nach ihrem Chlorierungsgrad. Zur isomerenspezifischen Auftrennung der tetra- bis hexachlorierten Kongenere wurde eine polare Trennsäule (CP-Sil 88, Chrompack) verwendet, die es ermöglicht, die besonders toxischen 2,3,7,8-substituierten Isomere abzutrennen. Die Quantifizierung der PCDD/F erfolgte

mittels Isotopenverdünnungsmethode (EPA 1990, VDI 1990) wobei jeweils die Peaksumme zweier gemessener Massen gebildet wurde. Bei Störungen im GC-Massenfragmentogramm wurde nur die ungestörte Masse zur Quantifizierung herangezogen. Da der $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte PCDD/F-Standard wie die ^{12}C -PCDD/F das komplette Clean-up durchläuft und sich beide im Clean-up und bei der Gaschromatographie identisch verhalten, werden Verluste kompensiert. Die Wiederfindungsraten spielen daher bei dieser Auswertung eine untergeordnete Rolle. Um Einspritzfehler zu korrigieren, wurde als interner Standard („Einspritzstandard“) zusätzlich das $^{13}\text{C}_{12}$ -markierte 1,2,3,4-TeCDD zugegeben. Bei der Bestimmung der Homologensummen wurde davon ausgegangen, daß die Responsefaktoren für alle Isomere eines Chlorierungsgrads gleich dem der 2,3,7,8-substituierten Homologen sind. Wenn mehrere Isomere eines Chlorierungsgrades im Standard vorlagen, wurde der Mittelwert der Peakflächensummen gebildet und für die Berechnungen benutzt. Die zur Quantifizierung der PCDD/F herangezogenen Massen und die Intensitätsverhältnisse sind in Tabelle 15 angegeben.

Tabelle 15: PCDD/F-Referenzsubstanzen und Quantifizierungsmassen

PCDD/F	Standardsubstanzen	^{12}C -Ionen (m/z)	^{13}C -Ionen (m/z)	Peakflächenverhältnis
TeCDD	2,3,4,7-TeCDD	319,9 / 321,9	331,9 / 333,9	0,78 M/M+2
PeCDD	1,2,3,7,8-PeCDD	353,9 / 355,9	365,9 / 367,9	0,62 M/M+2
HxCDD	1,2,3,4,7,8-HxCDD	387,8 / 389,8	399,8 / 401,8	0,52 M/M+2
	1,2,3,6,7,8-HxCDD			
	1,2,3,7,8,9-HxCDD			
HpCDD	1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	423,8 / 425,8	435,8 / 437,8	1,04 M+2/M+4
OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	457,7 / 459,7	469,8 / 471,7	0,89 M+2/M+4
TeCDF	2,3,7,8-TeCDF	303,9 / 305,9	315,9 / 317,9	0,78 M/M+2
PeCDF	1,2,3,7,8-PeCDF	337,9 / 339,9	349,9 / 351,9	0,62 M/M+2
	2,3,4,7,8-PeCDF			
HxCDF	1,2,3,4,7,8-HxCDF	371,8 / 373,8	383,8 / 385,8	0,52 M/M+2
	1,2,3,6,7,8-HxCDF			
	1,2,3,7,8,9-HxCDF			
	2,3,4,6,7,8-HxCDF			
HpCDF	1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	407,8 / 409,8	419,8 / 421,8	1,04 M+2/M+4
	1,2,3,4,7,8,9-HpCDF			
OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	441,7 / 443,7	453,7 / 455,7	0,89 M+2/M+4
Int. Std.	1,2,3,4-TeCDD		331,9 / 333,9	0,78 M/M+2

Die Quantifizierung der PAK und PASH erfolgte extern über eine Kalibrierreihe. Die Mischstandards enthielten die in Tabelle 16 enthaltenen sechzehn EPA-PAK bzw. die in Tabelle 17 aufgeführten sieben PASH und Benzo[a]pyren-d12 als Einspritzstandard mit einer festen Konzentration von 50 pg/μL. Zur Quantifizierung wurden die Quotienten der integrierten Flächen der in der Probe enthaltenen PAK und des Benzo[a]pyren-d12 gebildet und mit den Quotienten der entsprechenden EPA-PAK der Verdünnungsreihe verglichen (relative Responsefaktoren). Die Regressionskoeffizienten der einzelnen EPA-PAK und PASH der Kalibrerreihen lagen in einem Bereich von 0,993 bis 1,00.

Tabelle 16: PAK-Referenzsubstanzen und Quantifizierungsmassen

Substanz	Ion (m/z)	Substanz	Ion (m/z)
Naphthalin	128,0	Benz[a]anthracen	228,0
Acenaphtylen	152,0	Chrysen	228,0
Acenaphten	154,0	Benzo[b]fluoranthen	252,0
Fluoren	166,0	Benzo[k]fluoranthen	252,0
Phenanthren	178,0	Benzo[a]pyren	252,0
Anthracen	178,0	Indeno[1,2,3,4,c,d]pyren	276,0
Fluoranthen	202,0	Benzo[g,h,i]perylene	276,0
Pyren	202,0	Dibenzo[a,h]anthracen	278,0
Benzo[a]pyren-d ₁₂ (int. Std.)	264,0		

Tabelle 17: PASH-Referenzsubstanzen und Quantifizierungsmassen

Substanz	Ion (m/z)	Substanz	Ion (m/z)
Benzo[b]thiophen	134,0	Naphtho[2,3-b]thiophen	184,0
Dibenzothiophen	184,0	Benzo[b]naphtho [2,1-d]thiophen	234,0
Naphtho[1,2-b]thiophen	184,0	Phenanthro[3,4-b]thiophen	234,0
Naphtho[2,1-b]thiophen	184,0		
Benzo[a]pyren-d ₁₂ (int. Std.)	264,0		

4.7 Entsorgung der Laborabfälle

Der Umgang mit hochtoxischen Substanzen, wie den polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen, setzt ein umsichtiges und systematisches Arbeiten im Labor voraus, um die Kontamination des Arbeitsbereiches zu verhindern und die anfallenden Abfälle fachgerecht zu entsorgen. Mit diesen Abfällen wurde folgendermaßen verfahren:

Die schwachbelasteten Spüllösungen (abgezogene Lösemittelmengen) wurden zusammen mit nicht belasteten Abfällen in 5 L Kunststoffbehältern gesammelt und durch das Zentrale Chemikalienlager der TU Braunschweig einer Hochtemperaturverbrennung zugeführt.

Höherkontaminierte Abfalllösungen (Analysenlösungen, Standardreste) wurden getrennt gesammelt und mit Hilfe eines Hg-Mitteldruckstrahlers (TQ 150, Heraus Instruments GmbH) mindestens 60 min lang mit UV-Licht bestrahlt. Die PCDD/F werden durch die Bestrahlung mit UV-Licht photochemisch reduktiv dechloriert und dadurch zerstört (Ritterbusch 1993). Nach der Bestrahlung wurden die Abfalllösungen zu den Lösemittelabfällen gegeben.

Die festen Abfälle wurden in 20 L Kunststofftonnen eingelagert und durch das Dezernat für Sicherheit und Entsorgung der TU Braunschweig einer Hochtemperaturverbrennung zugeführt.

Die Lösungen der Säulenkonditionierung wurden recycelt für die Ultraschallvorreinigung der Glasgeräte verwendet.

Weiterhin wurde auf den Einsatz von toxikologisch relevanten Lösungsmitteln wie Dichlormethan und n-Hexan verzichtet. Sie wurden durch Essigsäureethylester und n-Heptan ersetzt.

5. Ergebnisse und Diskussion

Untersucht wurden der Schwermetalltransport, sowie die PCDD/F- und PAK-Bildung und -Verteilung in einer Laborverbrennungsapparatur unter verschiedenen Versuchsbedingungen. Weiterhin wurden die Rückstellproben zweier Fahrzeugbrandversuche und die Proben von zwei Gebäudebränden untersucht. Die Ausbreitungsverhalten der Schwermetalle und der PAK bzw. PCDD/F werden bei den drei unterschiedlichen Brandtypen miteinander verglichen, auch um zu klären, ob einige Schwermetalle dazu geeignet sind, als Indikatoren für das Ausbreitungsverhalten der organischen Leitschadstoffgruppen PAK und PCDD/F benutzt zu werden.

5.1 Laborverbrennungsversuche

Die Laborversuche wurden vor dem Hintergrund der Simulation von Realbränden durchgeführt. Ziel der Laborversuche war es, Verbrennungen unter definierten Bedingungen durchzuführen, um die Veränderungen im Ausbreitungsverhalten der Schwermetalle und in den qualitativen und quantitativen Schadstoffprofilen der PCDD/F und der PAK jeweils auf die Änderung eines Parameters zurückführen zu können.

Bei Realbränden sind in der Regel immer Bereiche mit oxidierenden und reduzierenden Bereichen anzutreffen, deshalb wurden die Versuche in der Laborverbrennungsanlage in Luft- und Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die bei den Laborversuchen eingestellten Temperaturen von 600 °C und 800 °C werden ebenfalls häufig bei Realbränden beobachtet. Die Erzeugung einer realitätsnahen Brandgasatmosphäre wurde erstmals, im Zusammenhang mit der Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens von Schwermetallen, durch die Zuleitung von HCl-Gas zur Verbrennungsluft durchgeführt. Diese Vorgehensweise geht auf Versuche von Wirts et al. (1998) zurück. Sie untersuchten die Bildung von PCDD/F bei der Verbrennung von verschiedenen Arten von Kunststoffen. Bei ihren Untersuchungen stellten sie fest, daß bei der Zugabe von PVC keine stabile HCl-Konzentration entsteht, wie sie

jedoch häufig bei Realbränden anzutreffen ist. In dieser Arbeit wurde der HCl-Gehalt in der Verbrennungsatmosphäre auf 9 vol. % eingestellt, da bei der Verbrennung von häufig verwendeten PVC während Realbränden ebenfalls große Menge HCl frei werden.

Das hier verwendete Brandgut soll in abstrahierter Form die Brandlast bei Brandunfällen darstellen. Deshalb wurde bei den hier beschriebenen Versuchen ein Brandgut mit Papier- und Kunststoffanteilen sowie einer silikatischen Matrix verwendet. Für die Untersuchung des Schwermetalltransports wurden beide Brandgüter verwendet. Aufgrund des stärkeren Dioxinbildungspotentials von Polystyrol gegenüber Polyethylen (Wirts 1998) wurde für die Verteilung der organischen Schadstoffe nur das Brandgut II eingesetzt.

Die Versuchsdauer von 30 min bei den Laborversuchen liegt in der Zeitspanne in der bei Realbränden ebenfalls hohe Temperaturen über 450 °C erreicht werden. Bei den untersuchten Fahrzeugversuchsbränden lagen die Zeitspannen mit Temperaturen über 450 °C bei 20 min. Bei zwei weiteren in der Literatur beschriebenen Versuchsbränden wurden Zeitspannen von 30 min bzw. 43 min ermittelt (Wichmann 1995). Weiterhin wurde untersucht wie sich eine Verkürzung der Versuchsdauer auf 10 min und 5 min auf die Bildung und Verteilung der PAK und PCDD/F auswirkt.

5.1.1 Schwermetallverteilung

Das Ausbreitungsverhalten von Schwermetallen hängt stark von den vorherrschenden Brandbedingungen von ab. Mit Hilfe der Laborverbrennungsanlage wurden der Schwermetalltransport unter definierten Versuchsbedingungen untersucht. Hauptaugenmerk lag auf dem Einfluß der Parameter Temperatur, Art der Atmosphäre, HCl-Gehalt in der Atmosphäre und Art des Brandguts. Es wurde ebenfalls ermittelt, ob die Flüchtigkeit von Kupfer, Blei und Cadmium durch die Anwesenheit von weiteren Schwermetallen beeinflusst wird. Der Einsatz der Schwermetalle als Oxide erfolgte aufgrund der Ergebnisse von Rachwalsky (1989). Er stellte fest, daß das Ausbreitungsverhalten der reinen Metalle und der

Organometalle mit denen der Oxide vergleichbar ist. Die Versuche wurden mit und ohne Brandgut durchgeführt.

5.1.1.1 Ausbreitungsverhalten in Abhängigkeit von der Atmosphäre

In den Abbildungen 15 bis 20 sind die Austragsraten der untersuchten Metalle unter den verschiedenen Versuchsbedingungen dargestellt: Als Brandgut wurden bei diesen Versuchen jeweils 1 g einer Mischung aus 50 % Quarz-, 25 % Cellulose- und 25 % Polyethylenpulver eingesetzt. Für die beprobten Teile der Verbrennungsapparatur werden in den Abbildungen folgende Abkürzungen verwendet: **SCH**: Verbrennungsschiffchen, **GW**: Glaswollepfropfen, **KÜ**: Kühler, **GF**: Glasfaserfilter und **AB**: Absorptionslösung. Die Punkte in den Grafiken geben die prozentualen Gehalte an dem jeweiligen Probenahmeort an, die Linien dienen nur zur besseren Visualisierung des Konzentrationsverlaufs.

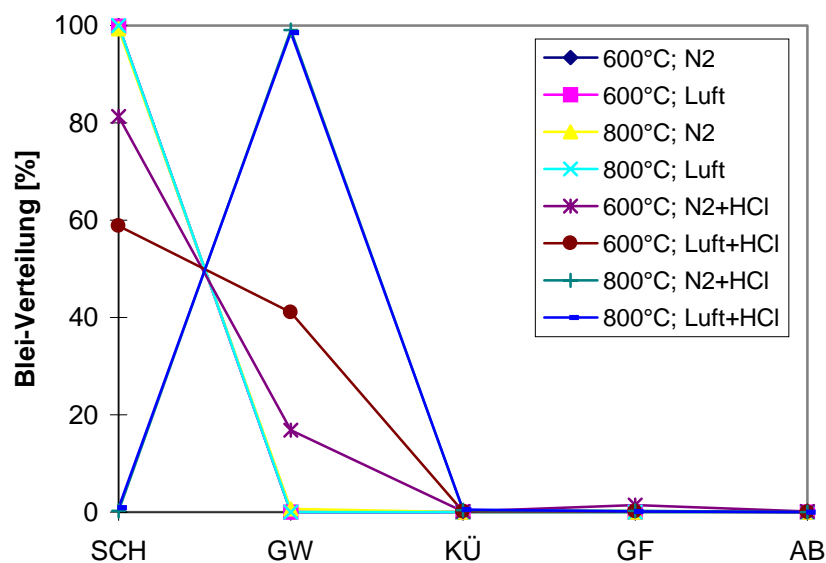


Abbildung 15: Verteilung von Blei mit und ohne HCl-Zusatz

Die Metalle Blei, Eisen, Kupfer, Molybdän und Zink zeigten in reiner Stickstoff- und Luftatmosphäre bei 600 °C und 800 °C nur sehr geringe Austragsraten, wobei für Zink bei 800 °C in Stickstoffatmosphäre mit einem Austrag von 6,1 % der höchste Wert der genannten Metalle gefunden wurde (s. Abbildungen 15-19). Der Einfluß der Temperatur auf das Ausbreitungsverhalten der Metalle bei 600 °C und 800 °C war in

reiner Stickstoff- und Luftatmosphäre nur gering. Mit Ausnahme von Cadmium hatte die Art der Atmosphäre auf die Ausbreitung der übrigen Schwermetalle ebenso kaum einen Einfluß. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Chiang et al. (1997), die ohne Zusatz von NaCl zum Brandgut bei einer Temperaturerhöhung von 650 °C auf 850 °C keine Flüchtigkeitserhöhung der Schwermetalle Cu, Pb und Zn (eingesetzt als Acetate) fanden.

Cadmium war das flüchtigste der untersuchten Metalle. Im Gegensatz zu den anderen Metallen wurde für Cadmium in reiner Stickstoff- und Luftatmosphäre eine Steigerung der Austragsraten bei einer Temperaturerhöhung von 600 °C auf 800 °C beobachtet (Abbildung 20). In Luftatmosphäre stieg der Austrag aus dem Schiffchen von 7 % auf 25 %. Es fand jedoch nur ein Transport bis in den Glaswollepfropfen statt. Die Gehalte im Kühler, dem Glasfaserfilter und der Absorptionslösung waren vernachlässigbar klein. In Stickstoffatmosphäre wurde durch die Temperaturerhöhung eine Steigerung des Austrags von 72 % auf 99 % beobachtet. Der Cadmiumtransport fand in diesem Fall bis in den Glasfaserfilter statt; es wurden hier signifikante Cadmiumgehalte von 6 % bzw. 17 % gefunden. Chiang et al. (1997) ermittelten ebenfalls eine Erhöhung des Cadmiumaustrags, wobei die Absolutwerte jedoch mit ca. 80 bzw. 90 % viel höher lagen als in dieser Arbeit. Ein Grund war wahrscheinlich in dem Einsatz von Cadmium als Nitrat in Lösung im Gegensatz zum Oxid zu sehen.

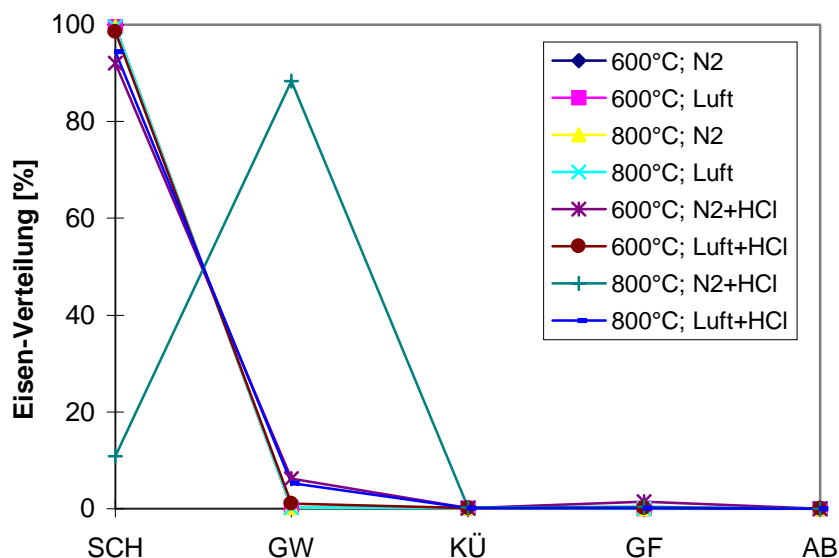


Abbildung 16: Verteilung von Eisen mit und ohne HCl-Zusatz

Die Ergebnisse von Rachwalsky (1989) für Verbrennungen in Sauerstoffatmosphäre für die von ihm untersuchten Metalle (Austrag für Zn 5,0 %, Cu 5,8 %, Pb 5,6 %) sind mit den Daten dieser Arbeit vergleichbar. Für Cadmium hingegen lag der Austrag mit 58,2 % ungefähr doppelt so hoch wie in dieser Arbeit. Die etwas höheren Austragsraten für Zn, Cu, Pb und der viel stärkere Austrag von Cadmium kann wohl auf die höhere Temperatur von 1000 °C zurückgeführt werden. Jacob et al. (1996) untersuchten die Schwermetallfreisetzung bei der thermischen Behandlung von synthetischer Flugasche. Sie stellten fest, daß für die Metalloxide (CdO, CuO, PbO und ZnO) bei Abwesenheit von Chlorid nahezu kein Austrag beobachtet wird.

Es ist zu erkennen, daß unter reduzierenden Bedingungen der Austrag von Cadmium höher war als unter oxidierenden Bedingungen. Reduzierende Versuchsbedingungen führten wahrscheinlich zu einer stärkeren Bildung von elementarem Cadmium. Aufgrund des höheren Dampfdrucks von elementarem Cadmium war deshalb ein höherer Cadmiumaustrag zu beobachten (Linak 1993).

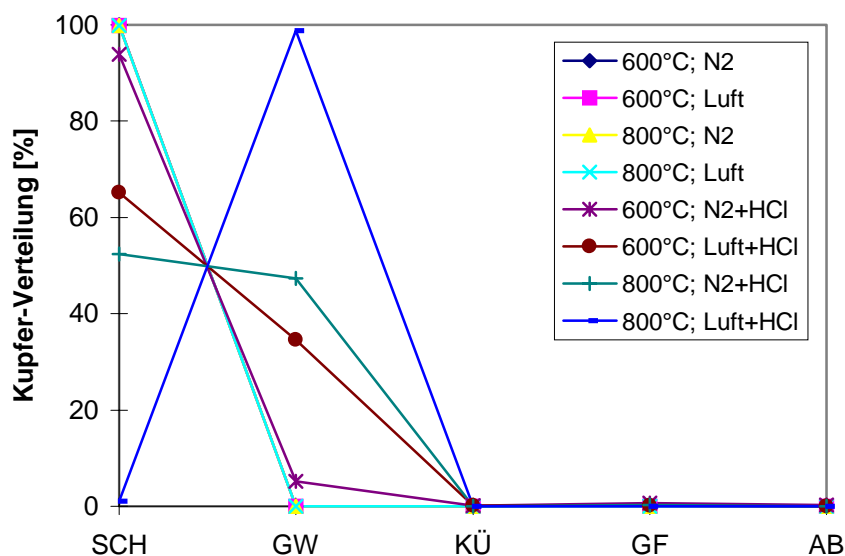


Abbildung 17: Verteilung von Kupfer mit und ohne HCl-Zusatz

Bei der Zudosierung von HCl-Gas wurden die folgenden Ergebnisse gefunden: Der Austrag von Blei aus dem Schiffchen stieg bei 600 °C in Luft/HCl-Atmosphäre von 0,1 % auf 41 % und in Stickstoff/HCl-Atmosphäre von 0,1 % auf 19 % an, wobei in Stickstoff/HCl-Atmosphäre 1,5 % des Bleis bis in den Glasfaserfilter transportiert wurden. Bei 800 °C war der Blei-Austrag aus dem Schiffchen in Luft/HCl-Atmosphäre

und Stickstoff/HCl-Atmosphäre nahezu quantitativ. Die Hauptmenge wurde in der Glaswolle wiedergefunden (Abbildung 15). Eisen zeigte bei 600 °C nur einen schwachen Anstieg der Verflüchtigung, die in Stickstoffatmosphäre mit 7,8 % höher war als in Luft mit 1,3 %. Eisen war das schwerflüchtigste der in dieser Arbeit untersuchten Metalle. Die größten Anteile des ausgetragenen Eisens wurden im Glaswollepfropfen gefunden. Nur unter den Versuchsbedingungen 800 °C, Stickstoff + HCl-Gas war ein starker Anstieg der Flüchtigkeit zu beobachten. Der Austrag betrug in diesem Fall 89 % der eingesetzten Eisenmenge (Abbildung 16).

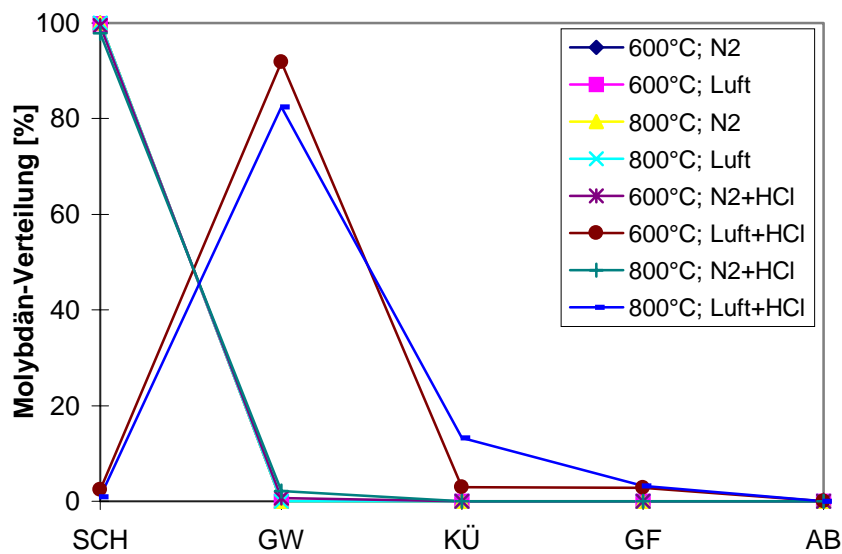


Abbildung 18: Verteilung von Molybdän mit und ohne HCl-Zusatz

Der Austrag von Kupfer war in Luft/HCl-Atmosphäre mit 35 % bzw. 99 % höher als in Stickstoff/HCl-Atmosphäre mit 7 % bzw. 48 %. Der Großteil des ausgetragenen Kupfers wurde wie beim Eisen im Glaswollepfropfen gefunden (Abbildung 17). Bei Molybdän war der Austrag in Abwesenheit von Sauerstoff mit 0,6 % bei 600 °C und mit 2,2 % bei 800 °C sehr gering. In Anwesenheit von Sauerstoff hingegen wurde bei beiden Temperaturen ein nahezu quantitativer Austrag beobachtet. In diesen Fällen wurden auch bis zu 2,9 % bzw. 13 % im Kühler und 2,8 % und 3,2 % im Glasfaserfilter gefunden (Abbildung 18). Für Zink wurden bei allen Versuchsbedingungen sehr hohe Austräge zwischen 88 % und 99 % ermittelt. Im Gegensatz zu den übrigen Schwermetallen wurde Zink in signifikanten Mengen sogar bis in den Glasfaserfilter transportiert.

Anhand von Berechnungen ermittelten Verhulst et al. (1996), daß Chlor die Verflüchtigung von Zink stärker erhöht als die von Kupfer und Blei. Diese Berechnung deckt sich gut mit den hier vorliegenden experimentellen Ergebnissen. Bei 600 °C und HCl-Zusatz war die Flüchtigkeit von Zink höher als die von Kupfer und Blei. Dieser Unterschied wurde bei der Temperaturerhöhung auf 800 °C geringer.

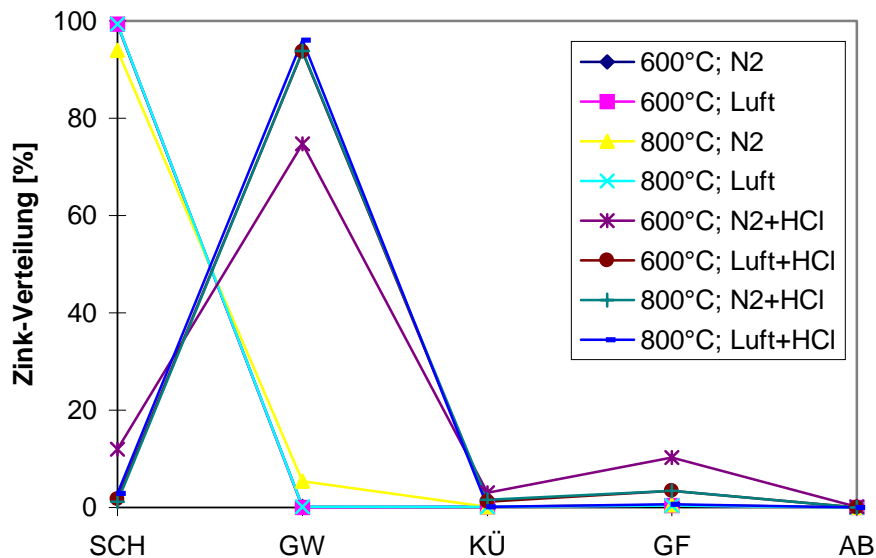


Abbildung 19: Verteilung von Zink mit und ohne HCl-Zusatz

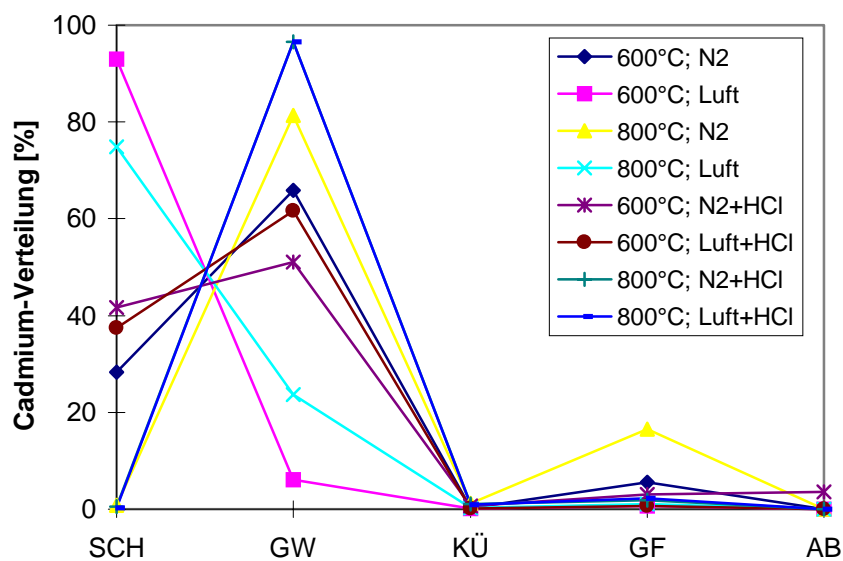


Abbildung 20: Verteilung von Cadmium mit und ohne HCl-Zusatz

Im Gegensatz zu allen anderen untersuchten Metallen verhielt sich Cadmium bei der Zudosierung von HCl-Gas gegenläufig. Die Flüchtigkeit sank von 72 % auf 58 % bei 600 °C in Abwesenheit von Sauerstoff. In Anwesenheit von Sauerstoff hingegen stieg die Verflüchtigung von Cadmium von 7 % auf 62 % an. Bei einer Temperatur von 800 °C war der Austrag in beiden Fällen quantitativ, aber es wurden nur 2 % bis in den Glasfaserfilter ausgetragen. Im Gegensatz dazu fanden sich ohne Zudosieren von HCl 17 % des Cadmiums im Glasfaserfilter. Der Zusatz von HCl führte wahrscheinlich wie bei den anderen Schwermetallen zur Bildung der Chloride. Im Gegensatz zu den anderen Schwermetallen war das Cadmiumchlorid jedoch schwererflüchtig als das elementare Metall. In Stickstoffatmosphäre führte der HCl-Zusatz zur Bildung des Cadmiumchlorids. Daraus resultierte eine Verringerung des Cadmiumaustrags. In reiner Luftatmosphäre hingegen lag Cadmium aufgrund der oxidierenden Bedingungen vorwiegend in oxidiert Form vor. Der Zusatz von HCl führte in diesem Fall durch die Bildung der leichter flüchtigen Chloride zu einer Austragerhöhung.

Bei der Zudosierung von HCl-Gas kommt es im allgemeinen zu einem starken Anstieg der Verflüchtigung und zu einer stärkeren Verteilung der einzelnen Schwermetalle innerhalb der Verbrennungsapparatur. Der Grund hierfür ist die Bildung der leichterflüchtigen Metallchloride aus den schwerflüchtigen Oxiden. In der Literatur wurden ähnliche Ergebnisse bei Zugabe von organisch oder anorganisch gebundenem Chlor zu dem Brandgut erhalten (Chen 1998, Chiang 1997). Im Gegensatz zu den Versuchen ohne HCl-Zudosierung führte eine Temperaturerhöhung unter Zudosierung von HCl bei den untersuchten Metallen zu einer Volatilitätssteigerung.

Chen et al. (1998) erhielten bei der Verbrennung ($N_2:O_2$ 4:1) von Kunststoffpulver mit einem Chlorgehalt von 37-47 % bei 600 °C für Blei einen Austrag von 40 % und für Cadmium von 80 %. Bei 800 °C ermittelten sie Austräge von 85 % bzw. 88 %. Diese Werte liegen in einem ähnlichen Bereich wie die in dieser Arbeit erhaltenen Versuchsergebnisse. Vehlow (1994) ermittelte anhand von Testverbrennungen von Abfall für Metalle, die unter Verbrennungsbedingungen leicht in die Gasphase übergehen, eine unterschiedlich stark ausgeprägte Korrelation zwischen steigendem

Chlorgehalt und dem Austrag. Die Mobilisierung war bei Kupfer deutlich höher als bei Cadmium und Zink. Eisen zeigte hingegen nur geringe Mobilisierungstendenzen. Diese Befunde konnten in dieser Arbeit größtenteils bestätigt werden. Abweichend von Aussagen von Vehlow wurde jedoch die höchste Mobilisierung für Zink ermittelt.

Ljung et al. (1997) errechneten, daß die Verflüchtigung von Blei, Cadmium und Kupfer in einem Temperaturbereich von 150 °C bis 1.600 °C signifikant vom vorherrschenden Chlorangebot abhängig ist. Diese Aussage wird durch die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse für die Temperaturen 600 °C und 800 °C experimentell bestätigt.

5.1.1.2 Ergebnisse der Einzelementuntersuchungen

Zur Untersuchung, in wie weit die einzelnen Schwermetalle sich gegenseitig in ihrem Ausbreitungsverhalten beeinflussen, wurden exemplarisch Versuche mit einzelnen Schwermetallen durchgeführt. Die Matrixmenge wurde bei diesen Versuchen von 1.000 mg auf 120 mg reduziert und so an die geringeren Metalloxidmengen angepaßt. Das Verhalten der Schwermetalle Blei, Cadmium und Kupfer unter ausgewählten Bedingungen wird in diesem Abschnitt dargestellt (Abbildungen 21-23).

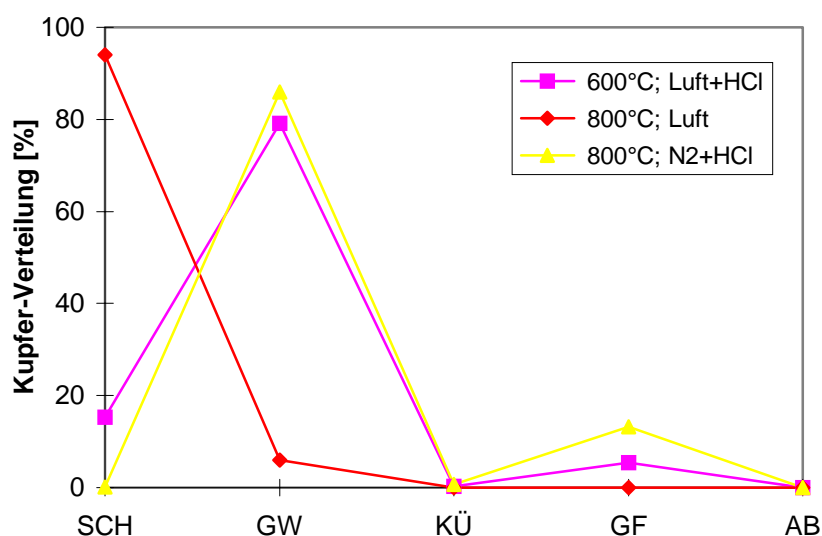


Abbildung 21: Einzelementuntersuchung von Kupfer

Während der Einzelelementuntersuchungen bei 800 °C in reiner Luftatmosphäre war der Austrag von Kupfer mit 6 % etwas höher als beim Einsatz des Metalloxidgemisches (Austrag: 0,1 %). Unter den Versuchsbedingungen 600 °C in Luft/HCl-Atmosphäre und 800 °C in Stickstoff/HCl-Atmosphäre erhöhte sich die Flüchtigkeit von Kupfer sehr stark. Die Austragsraten stiegen von 34,8 % auf 84,7 % bzw. von 47,3 % auf 99,8 %. Diese Beobachtung kann möglicherweise auf das höhere Metalloxid/HCl-Gas-Verhältnis zurückgeführt werden, da auch bei den Einzelversuchen eine 9 vol.% HCl-Atmosphäre vorlag.

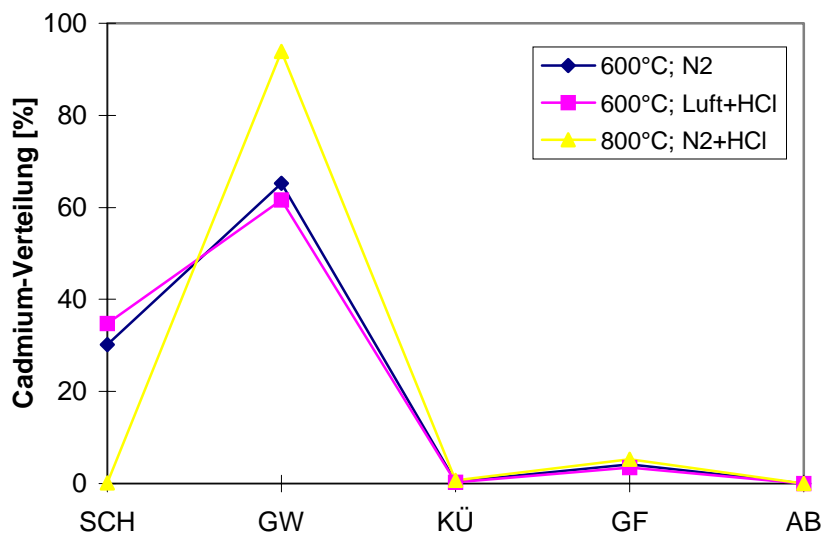


Abbildung 22: Einzelelementuntersuchung von Cadmium

Bei Cadmium hingegen wurden keine Unterschiede im Ausbreitungsverhalten zwischen den Einzelelementuntersuchungen und dem Schwermetallgemisch bei den ausgewählten Versuchsbedingungen festgestellt (vgl. Abbildungen 20 und 22).

Die Austragsraten von Blei sanken in Luft/HCl-Atmosphäre bei 600 °C und 800 °C stark. Im Fall von Blei wurde bei 800 °C eine starke, sonst nicht beobachtete Sinterung des Brandgutes festgestellt. Durch die Sinterung verringerte sich die Oberfläche des Brandgutes, und der Austrag von Blei wurde wahrscheinlich durch Einschluß erniedrigt. Ein weiterer Grund für die niedrigeren Austragsraten kann die kürzere Brennzeit des Brandgutes aufgrund der geringen eingesetzten Menge sein. Rachwaslky (1989) beobachtete ebenfalls eine Flüchtigkeitserniedrigung der Schwermetalle beim Aufschmelzen von Flugasche (Smp. 1.150-1.250 °C). Diese

Ergebnisse führen zu der Annahme, daß das Ausbreitungsverhalten einiger Schwermetalle zum Teil durch die Anwesenheit anderer Schwermetalle beeinflusst wird.

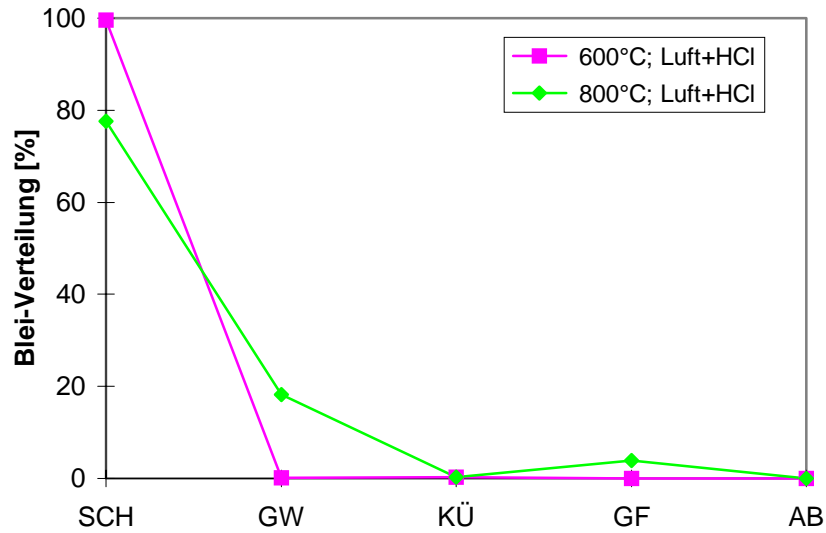


Abbildung 23: Einzelementuntersuchung von Blei

5.1.1.2 Ausbreitungsverhalten ohne Zusatz von Brandgut

In diesem Abschnitt sind die Ergebnisse der Versuche ohne Einsatz von Brandgut dargestellt (Tabellen 18 und 19). Durch Vergleich der Ergebnisse aus diesem Abschnitt mit denen aus Abschnitt 5.1.1.1 soll der Einfluß des Brandgutes auf das Ausbreitungsverhalten der Schwermetalle untersucht werden.

Tabelle 18: Prozentuale Verteilung der Schwermetalle ohne HCl-Gas und ohne Matrix

Blei	Schiffchen	Glaswolle	Kühler	Glasfaserfilter	Absorptionslsg.
800°C; N ₂	99,8	0,2	n.n.	n.n.	n.n.
800°C; Luft	100	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cadmium					
800°C; N ₂	99,9	0,1.	n.n.	n.n.	n.n.
800°C; Luft	100	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Eisen					
800°C; N ₂	99,7	0,3	n.n.	n.n.	n.n.
800°C; Luft	99,7	0,2	0,1	n.n.	n.n.
Kupfer					
800°C; N ₂	99,6	0,4	n.n.	n.n.	n.n.
800°C; Luft	100	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Molybdän					
800°C; N ₂	100	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
800°C; Luft	100	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zink					
800°C; N ₂	99,5	0,1	n.n.	0,4	n.n.
800°C; Luft	99,5	0,1	n.n.	0,3	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar

Bei den Versuchen ohne Brandgut in reiner Luft- bzw. Stickstoffatmosphäre wurde im Vergleich zu den Versuchen mit Brandgut nur eine geringe Änderung des Austrags der untersuchten Schwermetalle beobachtet. Eine Ausnahme stellte Cadmium dar. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Brandgut (Austrag: 99,2 % in Stickstoff; 25,1 % in Luft) wurde bei 800 °C kein Austrag beobachtet. Die Matrix hatte somit einen starken Einfluß auf die Verflüchtigung des Cadmiums. Cadmium verdampft unter den verwendeten Versuchsbedingungen, anschließend kondensiert

es auf den durch die Verbrennung des Brandgutes entstehenden Flugaschepartikeln und wird so ausgetragen.

Bei der thermischen Belastung ohne Brandgut mit Zudosieren von HCl verändern sich die Ausbreitungsverhalten der einzelnen Schwermetalle sehr unterschiedlich. Die Austräge von Blei und Zink blieben im Vergleich zu dem Versuch bei 600 °C in Stickstoff/HCl-Atmosphäre nahezu gleich, in Luft war der Austrag geringer. Bei Cadmium wurde in beiden Fällen eine Austragsverringerung festgestellt. Für Kupfer und Molybdän wurde ein gegenläufiges Verhalten gefunden. In Stickstoff/HCl-Atmosphäre zeigte sich ein leichter bzw. starker Anstieg der Flüchtigkeit, in Luft/HCl-Atmosphäre hingegen eine Abnahme.

Bei 800 °C war der Austrag von Blei, Cadmium und Zink mit und ohne Brandgut in beiden Atmosphären gleich. In Luft/HCl-Atmosphäre zeigten Kupfer und Molybdän ebenfalls ähnliche Austragsraten wie bei den Versuchen mit Brandgut. In Stickstoff/HCl-Atmosphäre hingegen erhöhte sich die Flüchtigkeit im Vergleich zu den Versuchen mit Brandgut von 48 % auf 99 % bzw. von 2 % auf 99 %. Weiterhin wurde eine stärkere Verteilung von Kupfer und Molybdän in der Verbrennungsapparatur beobachtet. Bei allen Versuchen ohne Brandgut mit HCl-Zudosierung wurde Kupfer (1,1 % - 5,7 %) und vor allem Molybdän (14 % - 28 %) in signifikanten Mengen bis in den Glasfaserfilter ausgetragen. Für Eisen war bei allen Versuchen ohne Einsatz von Brandgut im Gegensatz zu den Versuchen mit Brandgut eine Verringerung der Flüchtigkeit festzustellen.

Trotz der kurzen Brennzeit des Brandgutes von ca. 1 min im Vergleich zu der Versuchsdauer von 30 min war ein Einfluß des Brandgutes auf das Ausbreitungsverhalten der Schwermetalle festzustellen. Das Ausbreitungsverhalten der einzelnen Schwermetalle wurde durch das Brandgut unterschiedlich beeinflusst. Der Brandguteinfluß war bei 600 °C stärker als bei 800 °C, die Art der Atmosphäre hatte ebenfalls einen erheblichen Einfluß auf die Art der Änderung des Ausbreitungsverhaltens. Bei den Versuchen in Luftatmosphäre ohne Brandgut-Zusatz wurde größtenteils eine Verringerung der Schwermetallausbreitung beobachtet.

Tabelle 19: Prozentuale Verteilung der Schwermetalle mit HCl-Gas und ohne Matrix

Blei	Schiffchen	Glaswolle	Kühler	Glasfaserfilter	Absorptionslsg.
600°C; N ₂ +HCl	87,5	11,9	0,1	0,5	n.n.
600°C; Luft+HCl	85,0	14,3	n.n.	0,6	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	0,1	97,5	0,5	2,0	n.n.
800°C; Luft+HCl	n.n.	96,9	0,5	2,5	n.n.
Cadmium					
600°C; N ₂ +HCl	79,6	19,4	0,1	0,9	n.n.
600°C; Luft+HCl	71,5	26,9	0,1	1,5	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	0,1	93,4	0,9	5,6	n.n.
800°C; Luft+HCl	n.n.	93,5	1,0	5,5	n.n.
Eisen					
600°C; N ₂ +HCl	97,6	2,1	0,1	0,1	n.n.
600°C; Luft+HCl	99,5	0,3	0,1	0,1	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	93,4	6,3	0,1	0,2	n.n.
800°C; Luft+HCl	96,7	2,9	0,2	0,2	n.n.
Kupfer					
600°C; N ₂ +HCl	81,5	17,3	0,1	1,1	n.n.
600°C; Luft+HCl	80,6	18,2	0,1	1,1	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	1,3	92,1	0,9	5,7	n.n.
800°C; Luft+HCl	0,5	95,1	0,8	3,6	n.n.
Molybdän					
600°C; N ₂ +HCl	1,3	73,5	5,0	20,2	n.n.
600°C; Luft+HCl	32,3	51,5	1,8	14,4	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	0,3	51,8	31,4	16,5	n.n.
800°C; Luft+HCl	0,2	62,1	10,1	27,6	n.n.
Zink					
600°C; N ₂ +HCl	10,5	82,7	0,5	6,3	n.n.
600°C; Luft+HCl	14,4	78,0	0,3	7,3	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	1,6	91,8	1,0	5,6	n.n.
800°C; Luft+HCl	1,1	93,2	0,9	4,8	n.n.

n.n. : nicht nachweisbar

Aus den Ergebnissen der Untersuchung zur Schwermetallausbreitung in der Laborverbrennungsapparatur wird deutlich, daß unter den verschiedenen Versuchsbedingungen der Transport der einzelnen Schwermetalle unterschiedlich stark beeinflußt wurde. Bezogen auf reale Brandunfälle sind sicherlich die

Versuchsergebnisse am relevantesten, die unter Zusatz von HCl erhalten wurden, da hier zumeist auch HCl im Brandgas zu finden war.

5.1.2 Entstehung und Verteilung organischer Schadstoffe

Der nächste Schritt war die Untersuchung der Entstehung und Verteilung der organischen Leitschadstoffgruppen PAK und PCDD/F. Bei diesen Versuchen wurde das Brandgut I (50 % Quarzpulver, 25 % Cellulosepulver, 25 % Polyethylen) aufgrund des niedrigen Dioxinbildungspotentials durch das Brandgut II (50 % Quarzpulver, 50 % Polystyrol) ersetzt. Aus Gründen der Sicherstellung der Vergleichbarkeit wurde das Ausbreitungsverhalten der Schwermetalle ebenfalls bei der Verwendung des Brandgutes II untersucht und mit dem von Brandgut I verglichen (Abschnitt 5.2 Qualitätssicherung). Die Bildung und Verteilung der PAK und PCDD/F wird durch verschiedene Parameter beeinflusst. Mit Hilfe der Laborverbrennungsapparatur wurden die Einflüsse von Kupfer(II)oxid und einer Schwermetallmischung (PbO , CdO , Fe_2O_3 , CuO und MoO_3) sowie der Versuchsdauer und dem Volumenstrom auf die Bildung der PAK und PCDD/F untersucht. In einem weiteren Versuch wurde die Schwermetallmischung durch die gleiche Menge Quarzpulver ersetzt, um zu überprüfen, ob die Schwermetalle die Verbrennung aktiv beeinflussten oder die Effekte nur auf einer Erhöhung des nichtbrennbaren Anteils des Brandgutes zurückzuführen waren. Die Versuche wurden bei 600 °C in Luft/HCl-Atmosphäre durchgeführt. In Abschnitt 5.1.3 werden die Ausbreitungsverhalten der Schwermetalle mit denen der PAK und PCDD/F verglichen. Die PAK und PCDD/F-Gehalte wurden bezogen auf die Menge des eingesetzten Polystyrols (PS, 500 mg).

5.1.2.1 PAK-Summenwerte

Die ermittelten Gesamtkonzentrationen der einzelnen PAK unter den unterschiedlichen Versuchsbedingungen sind in Abbildung 25 dargestellt. Die Art des Zusatzes (kein Zusatz, Zusatz von Quarzpulver, Kupfer(II)oxid und Schwermetall-

mischung) hat wie ersichtlich großen Einfluß auf das PAK-Substanzmuster (Abbildung 25).

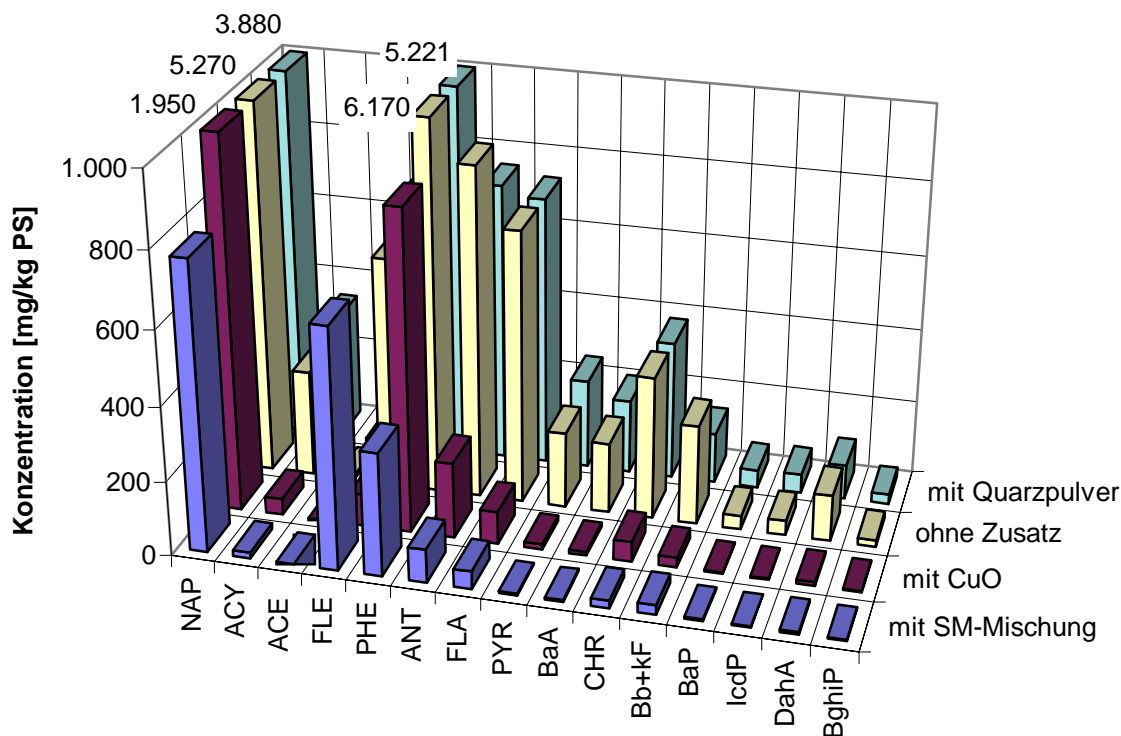


Abbildung 25: PAK-Substanzmuster unter verschiedenen Versuchsbedingungen

Nach allen Verbrennungsversuchen konnten die EPA-PAK Leitsubstanzen in der Verbrennungsanlage nachgewiesen werden. Die Konzentrationen variierten in Abhängigkeit von den verschiedenen Versuchsbedingungen. Bei den Versuchen mit Zusatz von Kupfer(II)oxid bzw. einer Schwermetallmischung war eine starke Verringerung der PAK-Gehalte festzustellen. Diese waren um Faktor 5-10 geringer. Die Konzentrationsabnahme war im Fall der Schwermetallmischung stärker als beim Zusatz von Kupfer(II)oxid. Bei den Versuchen ohne Zusatz und mit zusätzlichem Quarzpulver waren die Konzentrationen der einzelnen PAK jedoch nahezu identisch. Die unterschiedlichen Naphthalinkonzentrationen können möglicherweise auf Verluste bei der Aufarbeitung zurückgeführt werden. Mit Ausnahme des Versuchs mit Schwermetallzusatz wurden bei allen Versuchen die höchsten Konzentrationen für Naphthalin bzw. Phenanthren erhalten. Die PAK-Substanzmuster dieser Versuche sind denen, die bei Wohnungsbränden gefundenen wurden, ähnlich (Wobst 1998). In beiden Fällen wurden vergleichsweise hohe Konzentrationen an Fluoren, Phenanthren, Anthracen und Fluoranthren gefunden. Beim Zusatz der

Schwermetallmischung war hingegen eine Veränderung des PAK-Profiles zu beobachten. Die höchsten Gehalte wurden in diesem Fall für Naphthalin und Fluoren nachgewiesen.

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß der Zusatz von Quarzpulver keinen Einfluß auf die Bildung der PAK hat. Der Einfluß der Schwermetalle kann somit nicht auf reine Matrixeffekte zurückgeführt werden. Die Schwermetalle greifen offenbar aktiv in die Verbrennungsprozesse ein und erschweren unter den verwendeten Versuchsbedingungen die Bildung der EPA-PAK. Wahrscheinlich wird durch die Schwermetalloxide die Bildung anderer Produkte begünstigt. Hinweise darauf geben die GC/MS-Screening Untersuchungen, dargestellt in Abschnitt 5.1.2.6.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen in dieser Arbeit fanden Wey et al. (1996), daß die Anwesenheit von Schwermetallen (Chrom, Cadmium, Blei und Zink) im Brandgut zu höheren PAK-Konzentrationen in der Flugasche führten. Diese unterschiedlichen Ergebnisse sind wohl darauf zurückzuführen, daß bei den Versuchen von Wey et al. keine Chlordonoren (HCl, NaCl, Chlororganika etc.) eingesetzt wurden.

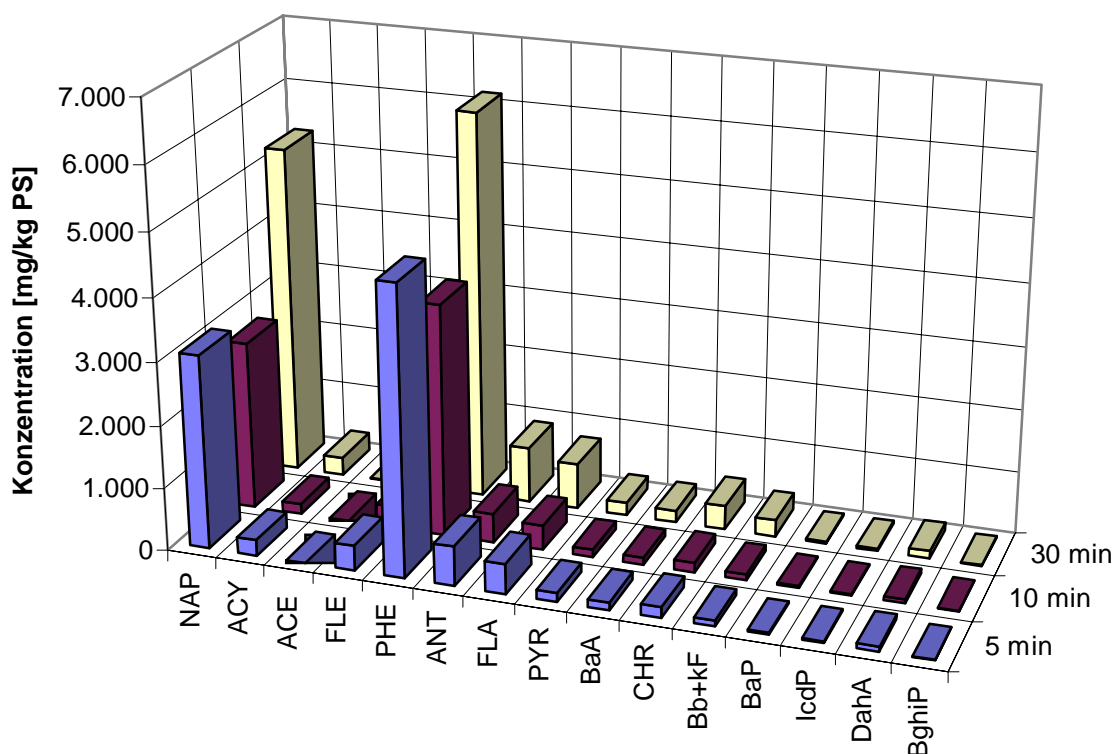


Abbildung 26: PAK-Substanzmuster in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Bei Verringerung der Versuchsdauer von 30 min auf 10 min bzw. 5 min waren die PAK-Gehalte im allgemeinen etwas niedriger (Abbildung 26). Generell war aber festzustellen, daß die Veränderung der Versuchsdauer im Gegensatz zum Schwermetallzusatz zum Brandgut auf die PAK-Gesamtgehalte kaum einen Einfluß hatte. Diese Beobachtung ist damit zu erklären, daß das Brandgut innerhalb der ersten 1-2 Minuten verbrannte und somit die PAK-Bildung abgeschlossen war.

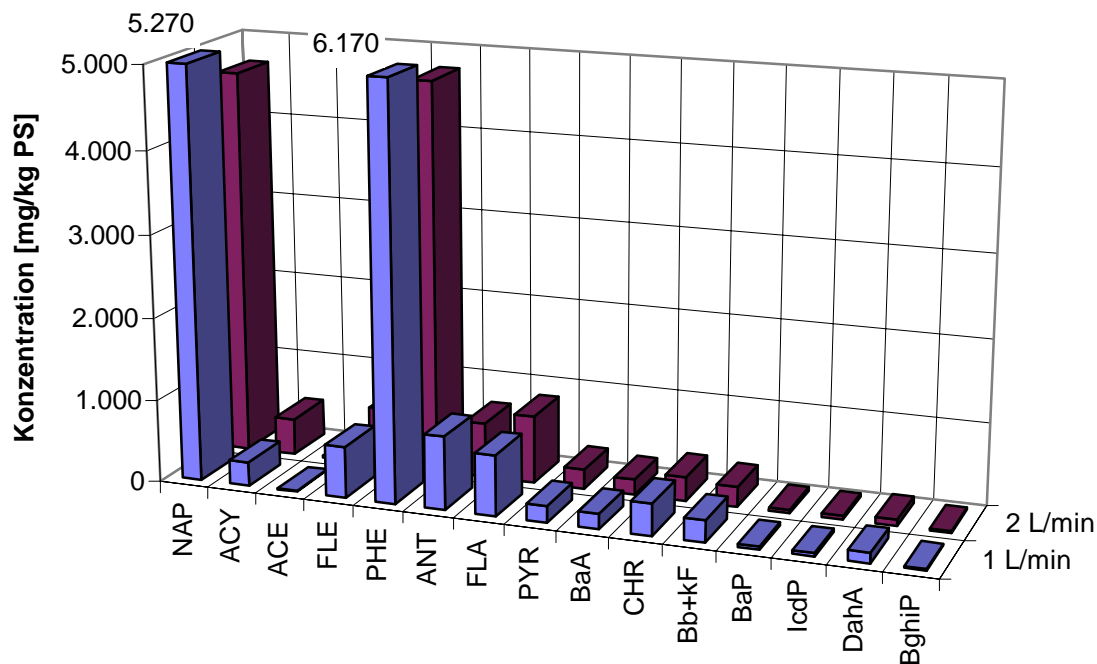


Abbildung 27: Einfluß des Volumenstroms auf die PAK-Bildung

Eine weitere untersuchte Einflußgröße war der Volumenstrom der Verbrennungsumosphäre (Abbildung 27). Die Erhöhung des Volumenstroms von 1 L/min auf 2 L/min führte zu keinem verbesserten Ausbrand, so daß sich die EPA-PAK-Konzentrationen kaum veränderten. Eine Ausnahme stellte Phenanthren dar. Hier war eine Verringerung der Konzentration von 6.170 mg/kg PS auf 4.740 mg/kg PS zu beobachten. Ebenso wie die Versuchsdauer hatte die Veränderung des Volumenstroms kaum einen Einfluß auf die Bildung der PAK.

5.1.2.2 Verteilung der PAK in der Laborapparatur

Der Zusatz von Schwermetallen (Kupfer(II)oxid und SM-Mischung) hatte nicht nur Einfluß auf die Menge der gebildeten PAK sondern auch auf die Verteilung innerhalb der Verbrennungsanlage. Die Grundlage für die Diskussion der beobachteten Veränderungen unter den verschiedenen Versuchsbedingungen ist der Versuch ohne Schwermetall-Zusatz bei einer Versuchsdauer von 30 min. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Verläufe der PAK bei den unterschiedlichen Versuchsbedingungen in jeweils drei separaten Abbildungen dargestellt.

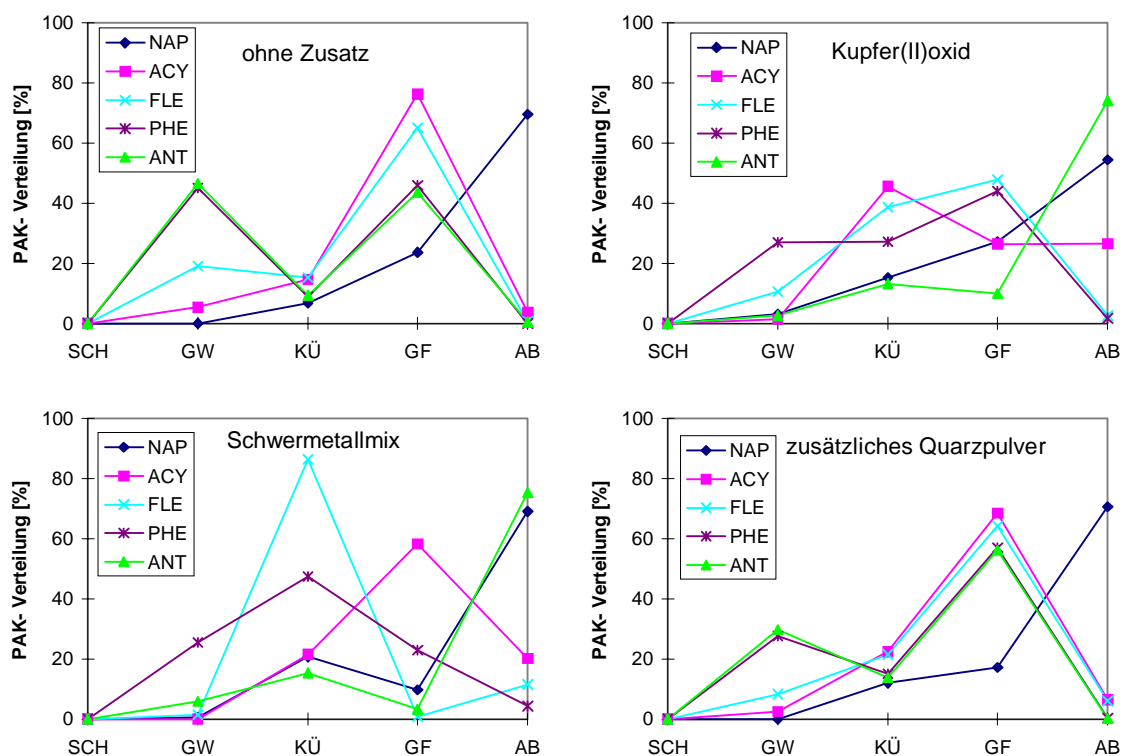


Abbildung 28: Verteilung der Zwei- und Dreiring EPA-PAK in Abhängigkeit von den Brandgut-Zusätzen

Bei dem Versuch ohne Zusatz von Schwermetallen wurde für Naphthalin ein starker Anstieg der Konzentration vom Schiffchen bis hin zur Absorptionslösung beobachtet. Ein Grund für dieses Verhalten ist der, daß Naphthalin mit 11,3 Pa den höchsten Dampfdruck der untersuchten PAK hat und deshalb am weitesten ausgetragen bzw. durch die Verbrennungsgase am leichtesten aus den ofennahen Probennehmern ausgestrippt wird. Die Konzentrationen von Acenaphthylen stiegen ebenfalls vom Schiffchen bis zum Glasfaserfilter an. Es wurde aber im Gegensatz zum Naphthalin

nur eine geringe Konzentration in der Absorptionslösung gefunden. Die Konzentrationen der anderen PAK in der Absorptionslösung waren ebenfalls nur sehr gering. Aus den Abbildungen 28 bis 30 wird ersichtlich, daß die PAK mit drei bis sechs Ringen ein ähnliches Ausbreitungsmuster zeigten. Die höchsten Gehalte waren in der Glaswolle und dem Glasfaserfilter zu finden. Der Kühler hingegen enthielt nur geringe PAK-Gehalte. Mit steigendem Kondensierungsgrad und abnehmender Flüchtigkeit wurde erwartungsgemäß eine Erhöhung der Konzentrationen in der Glaswolle und eine Abnahme im Glasfaserfilter beobachtet. Die prozentualen Gehalte in der Glaswolle stiegen von 45,2 % bei Phenanthren auf 67,6 % bei Benzo[g,h,i]perylen. Im gleichen Maße fielen die Gehalte im Glasfaserfilter von 45,9 % auf 26,5 %. Die Gehalte im Kühler blieben allerdings mit 8,9 % bzw. 6,0 % ähnlich.

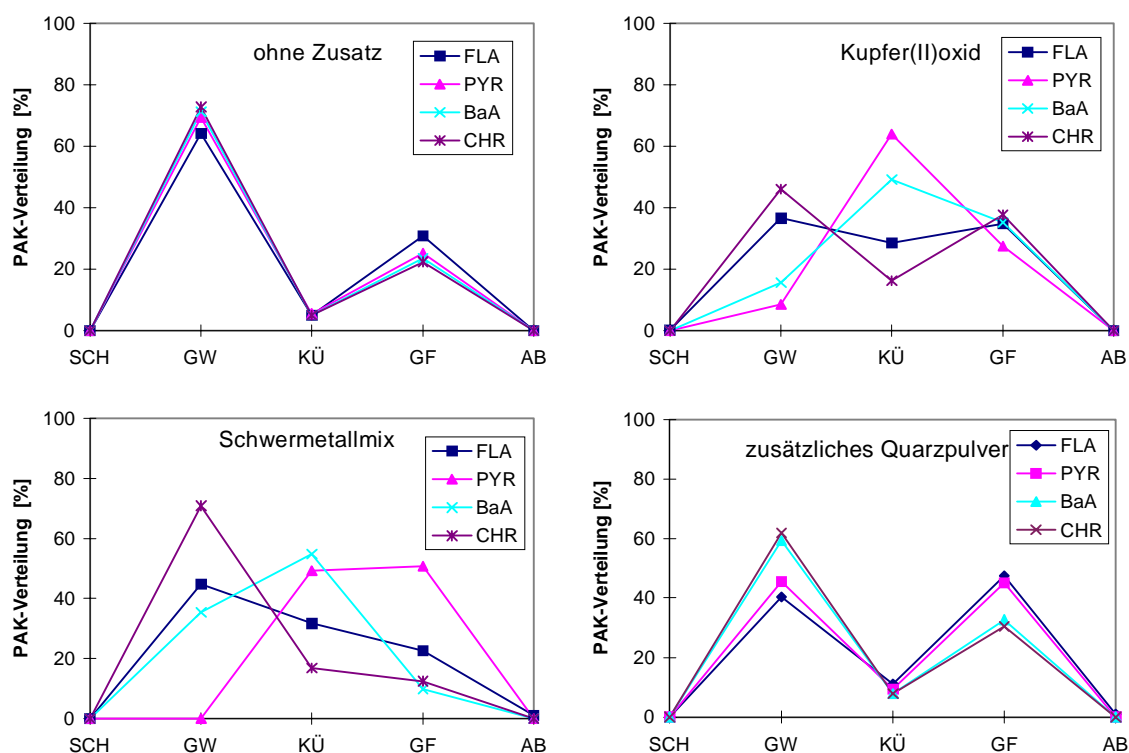


Abbildung 29: Verteilung der Vierring EPA-PAK in Abhängigkeit von den Brandgut-Zusätzen

Der Zusatz von Kupfer(II)oxid und SM-Mischung hatte einen unterschiedlich starken Einfluß auf das Ausbreitungsverhalten der entstandenen PAK. Der Zusatz von CuO führte bei Naphthalin nur zu einem Abflachen der Verteilungskurve. Im Vergleich zu dem Versuch ohne SM-Zusatz waren die prozentualen Naphthalingehalte im Kühler

und Glasfaserfilter beim Zusatz von SM-Mischung umgekehrt. Es war für Naphthalin unter allen Versuchsbedingungen derselbe Trend zu beobachten. Für die meisten PAK war beim Zusatz von Schwermetallen eine Steigerung der Flüchtigkeit festzustellen. Besonders auffallend war die starke Verflüchtigung von Anthracen und Acenaphthylen. Es wurden in beiden Fällen ca. 75 % des bei der Verbrennung entstandenen Anthracens und signifikante Acenaphthylengehalte (CuO 26,6 %; SM-Mischung 20,2 %) in der Absorptionslösung nachgewiesen.

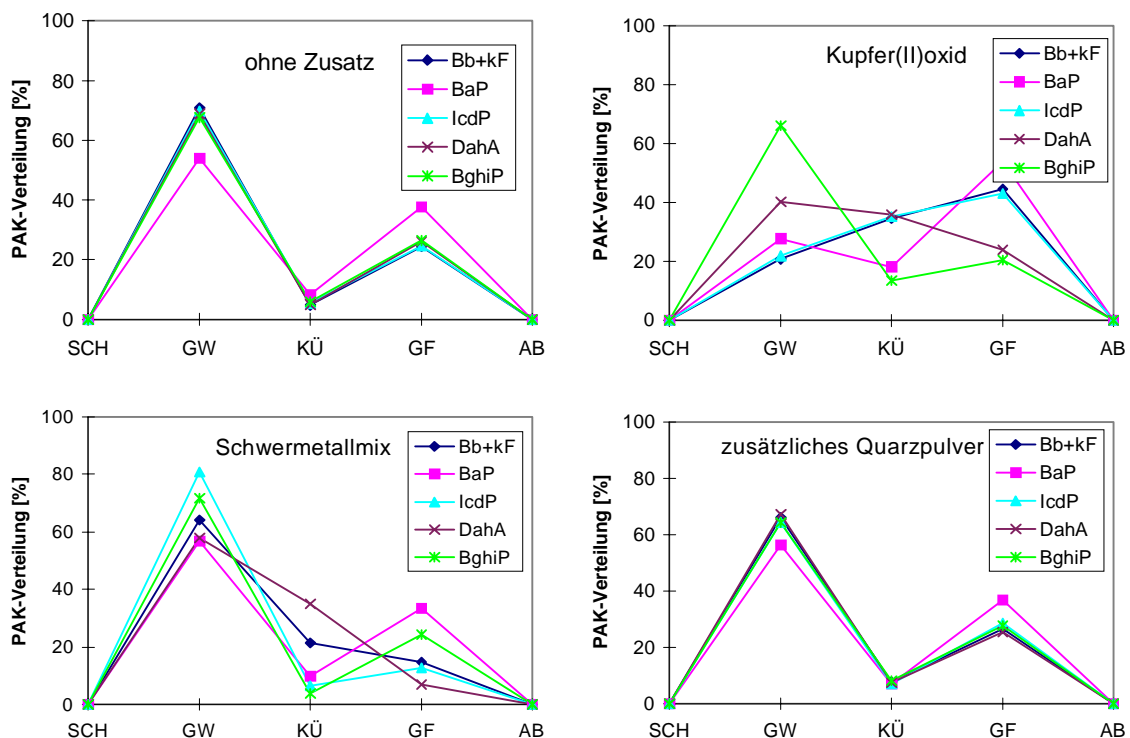


Abbildung 30: Verteilung der Fünf- und Sechsring EPA-PAK in Abhängigkeit von den Brandgut-Zusätzen

Bei den EPA-PAK mit drei bis sechs kondensierten Ringen war im Vergleich zu den Versuchen ohne Zusatz eine Verlagerung der prozentualen PAK-Gehalte von der Glaswolle zum Kühler zu beobachten. Der Einfluß von Kupfer(II)oxid auf die Erhöhung der Flüchtigkeit der EPA-PAK mit vier bis sechs kondensierten Ringen war größer als der der SM-Mischung. Für Benzo[g,h,i]perylen war die kleinste und für Pyren die größte Veränderung der Verteilung zu beobachten. Im Gegensatz zu allen anderen PAK zeigten Fluoren und Dibenzo[a,h]anthracen beim Zusatz von Schwermetallen einen geringeren Transport in der Verbrennungsanlage. Die

Gehalte an Fluoren und Dibenzo[a,h]anthracen im Glasfaserfilter sanken von 65,2 % und 26,2 % ohne Zusatz, auf 48,0 % und 23,9 % beim Zusatz von Kupfer(II)oxid bzw. auf 0,7 % und 6,95 % beim Zusatz von Schwermetallmischung. Im Gegensatz zum Schwermetallzusatz hatte der Zusatz von Quarzpulver keinen erkennbaren Einfluß auf das Ausbreitungsverhalten der PAK.

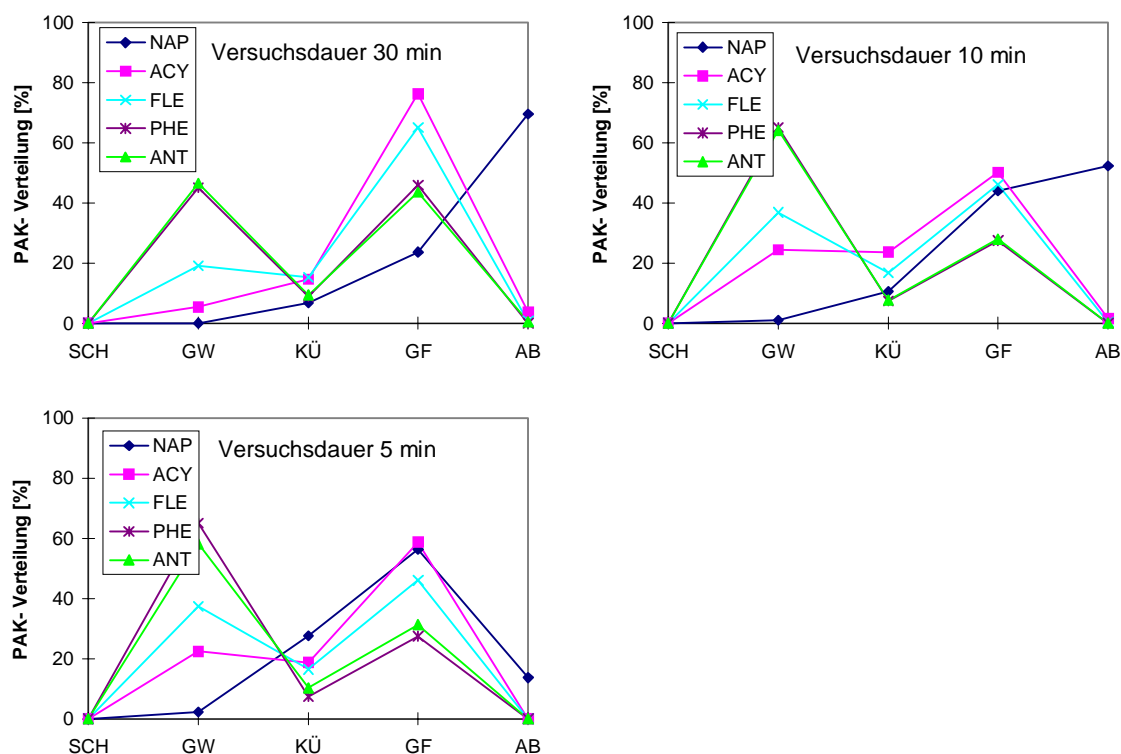


Abbildung 31: Verteilung der Zwei- und Dreiring EPA-PAK in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Bei der Variation der Versuchsdauer fällt auf, daß die Zwei- bis Dreiring-PAK mit zunehmender Versuchsdauer stärker verflüchtigt wurden. Am stärksten war dieses Verhalten bei Naphthalin zu beobachten. Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, daß die PAK in den ersten Minuten während der Verbrennung gebildet werden, und dann im Laufe des Versuchs durch die Verbrennungsgase aus den ofennahen Probennehmern ausgestrippt werden und sich in den kühleren Zonen wieder niederschlagen. Auf die Verteilung der Vier- bis Sechsring-PAK innerhalb der Versuchsanlage hatte die Versuchsdauer hingegen kaum einen Einfluß (Anhang: Tabellen 32, 38 und 40).

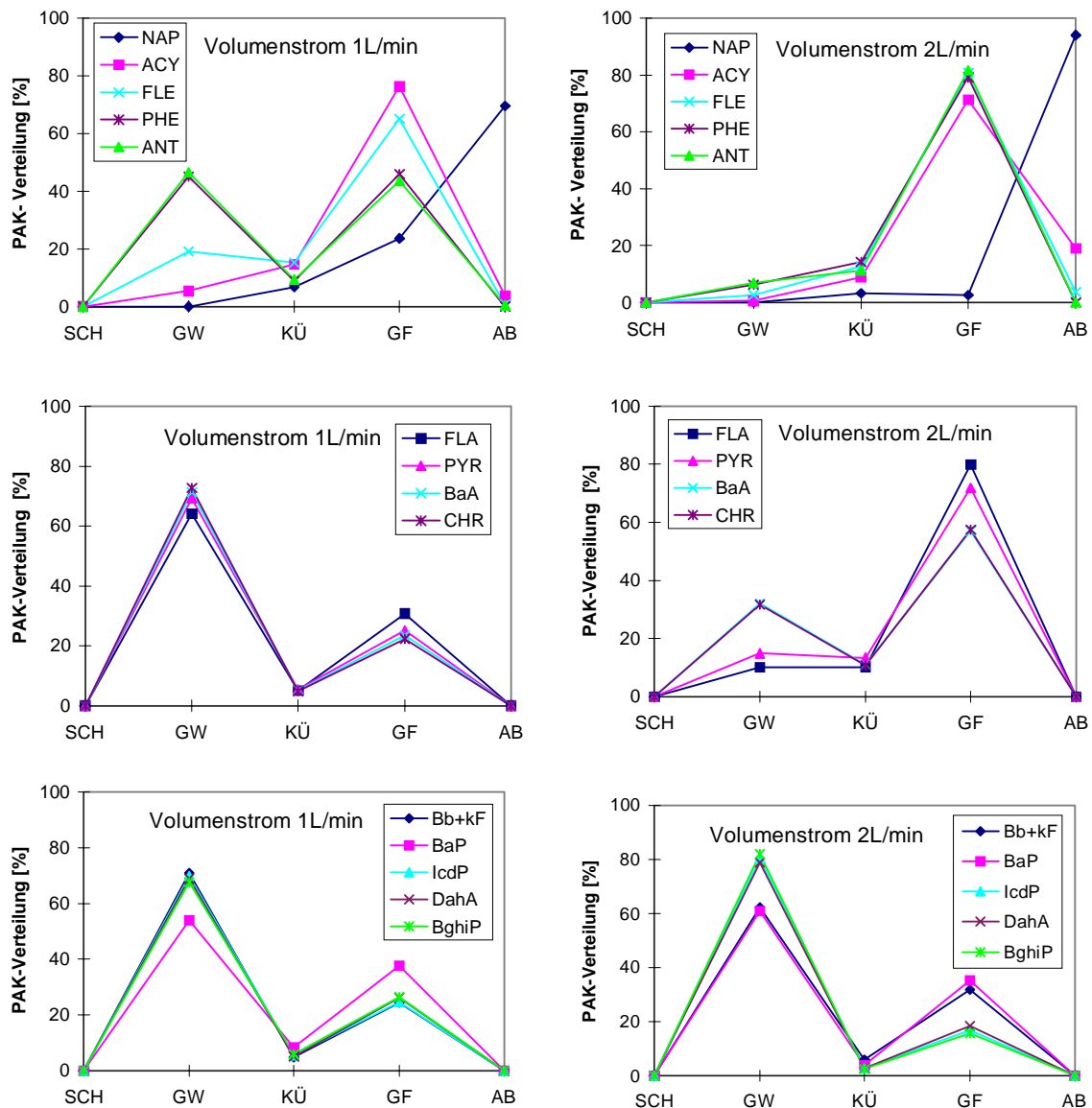


Abbildung 32: Verteilung der EPA-PAK in Abhängigkeit des Volumenstroms

Beim Vergleich der Diagramme der Versuche mit 1 L/min und 2 L/min Volumenstrom in Abbildung 32 fällt auf, daß die PAK mit zwei oder drei kondensierten Ringen bei einem Volumenstrom von 2 L/min nur noch im Glasfaserfilter und in der Absorptionslösung in signifikanten Mengen gefunden wurden. Weiterhin kehrten sich die Verteilungsverhältnisse der Vierring-PAK in der Glaswolle und dem Glasfaserfilter um. Im Gegensatz dazu wurden die Verteilungsmuster der höher-kondensierten PAK mit Ausnahme von Benzo[b]+[k]fluoranthen nicht beeinflusst. Die Erhöhung des Volumenstroms von 1 L/min auf 2 L/min führte somit zu einem weiteren Transport der leichterflüchtigen PAK in der Verbrennungsapparatur. Eine Erklärung für diese Beobachtung ist der Transport der PAK über einen

Verdampfungs-/Kondensations-Mechanismus. Hierbei erfolgt die Kondensation bzw. Adsorption nicht unmittelbar nach der Verdampfung, so daß die PAK bei einem stärkeren Luftstrom über eine weitere Strecke transportiert werden.

5.1.2.3 PCDD/F Summenwerte

Ebenso wie auf die Bildung der PAK hatten die verschiedenen Versuchsbedingungen (Schwermetallzusatz zum Brandgut, Versuchsdauer und Volumenstrom) einen Einfluß auf die Bildung der PCDD/F. Die Konzentrationen der einzelnen PCDD/F-Homologensummen in der gesamten Verbrennungsanlage sind in diesem Abschnitt dargestellt (Abbildung 33).

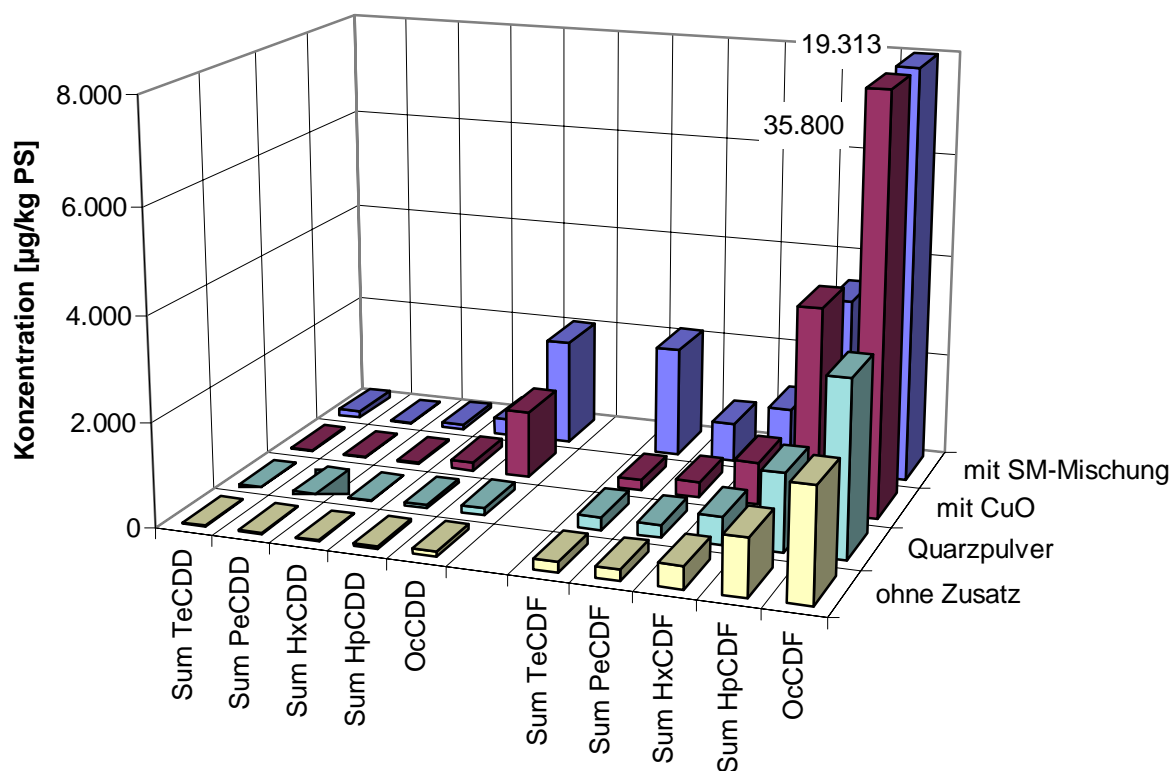


Abbildung 33: Homologenmuster der PCDD/F unter verschiedenen Versuchsbedingungen

Bei der Verbrennung des Brandgutes II (Polystyrol/Quarzpulver 1:1) wurden vorwiegend die PCDF gebildet. Die Gesamtkonzentrationen lagen, für die PCDD bei 192 µg/kg PS und für die PCDF bei 4.090 µg/kg PS. Die Konzentrationen der einzelnen PCDF-Homologengruppen lagen um Faktor 20 bis 46 höher als die der

PCDD. Mit steigendem Chlorierungsgrad nahmen die Konzentrationen der gebildeten PCDD/F vom TeCDD/F zum OcCDD/F hin stark zu, wobei die Konzentrationszunahme der PCDF stärker war als die der PCDD. Es wurden hauptsächlich die HpCDD/F und OcCDD/F gebildet.

Im Gegensatz zu den PAK führte die Dotierung des Brandgutes mit Schwermetallen zu einer verstärkten PCDD/F-Bildung. Bei Zusatz von CuO war eine Konzentrationserhöhung der HxCDD/F bis OcCDD/F zu beobachten. Besonders stark war die Konzentrationserhöhung bei OcCDD und OcCDF. Die Konzentrationen stiegen beim OcCDD von 92,6 auf 1.290 µg/kg PS und beim OcCDF von 2.160 auf 37.300 µg/kg PS an. Der Einfluß auf die TeCDD/F und PeCDD/F war hingegen gering. Die Gesamtkonzentrationen der PCDD/F erhöhten sich von 192 auf 1.520 µg/kg PS bzw. von 4.250 auf 41.000 µg/kg PS. Verglichen mit den PCDD/F-Konzentrationen bei dem Versuch ohne Schwermetallzusatz wurde bei dem Zusatz von Kupfer(II)oxid eine Erhöhung der Konzentrationen um den Faktor 8 für die PCDD und um einen Faktor 10 für die PCDF festgestellt. Beim Zusatz der Schwermetallmischung wurden bei allen Kongeneren mit Ausnahme der PeCDD höhere Konzentration als bei der Verbrennung ohne Schwermetalle gefunden. Die Gesamtkonzentrationen der PCDD/F lagen mit 2.550 µg/kg PS für die PCDD und 26.300 µg/kg PS für die PCDF ungefähr um den Faktor 14 bzw. 7 höher als im Versuch ohne Schwermetallzusatz.

Beim Vergleich der Ergebnisse der Versuche mit Kupfer(II)oxid- und Schwermetall-Zusatz sind folgende Unterschiede erkennbar: Die Konzentration der PCDD waren bei dem Versuch mit Schwermetallmischung um Faktor 1,5-6 höher. Am stärksten war der Unterschied für die TeCDD. Hier erhöhte sich die Konzentration bei der Verwendung der Schwermetallmischung anstatt des Kupfer(II)oxids von 20,4 µg/kg PS auf 133 µg/kg PS. Bei den PCDF wurden folgende Ergebnisse erhalten: Beim Versuch mit Schwermetallmischung stieg die Gesamtkonzentration der TeCDF um Faktor 10 von 203 µg/kg PS auf 2.130 µg/kg PS im Vergleich zum Versuch ohne SM-Zusatz. Im Gegensatz dazu konnte beim Zusatz von Kupfer(II)oxid keine Konzentrationserhöhung der TeCDF beobachtet werden. Beim OcCDF hingegen führt der Zusatz von Kupfer(II)oxid mit 41.000 µg/kg PS zu einer höheren

Konzentration als der Zusatz von SM-Mischung, mit 19.300 µg/kg PS. Die Konzentrationen der HxCDF und HpCDF waren in beiden Fällen ähnlich. Die Konzentrationen der HxCDF und des OcCDF standen, beim Versuch ohne Schwermetalle, im Verhältnis von 1:5. Beim Zusatz von Schwermetallmischung und Kupfer(II)oxid lagen die Konzentrationsverhältnisse bei 1:18 bzw. 1:35. Anhand dieser Ergebnisse wird ersichtlich, daß die Bildung der OcCDD/F durch Schwermetalle stärker beeinflußt wird.

Der Ersatz der Schwermetallmischung durch die gleiche Menge Quarzpulver führt zu einer Verringerung der TeCDD- bis HxCDD-Gehalte und zu einer leichten Erhöhung der HpCDF- und OcCDF-Gehalte. Die Konzentrationen der übrigen PCDD/F-Kongenere wurde nicht beeinflußt. Im Vergleich zu den Verbrennungen mit Schwermetallen waren die beobachteten Veränderungen jedoch gering. Die Verwendung von zusätzlichem Quarzpulver hatte aber auf die PCDD/F-Bildung einen stärkeren Einfluß als auf die PAK-Bildung.

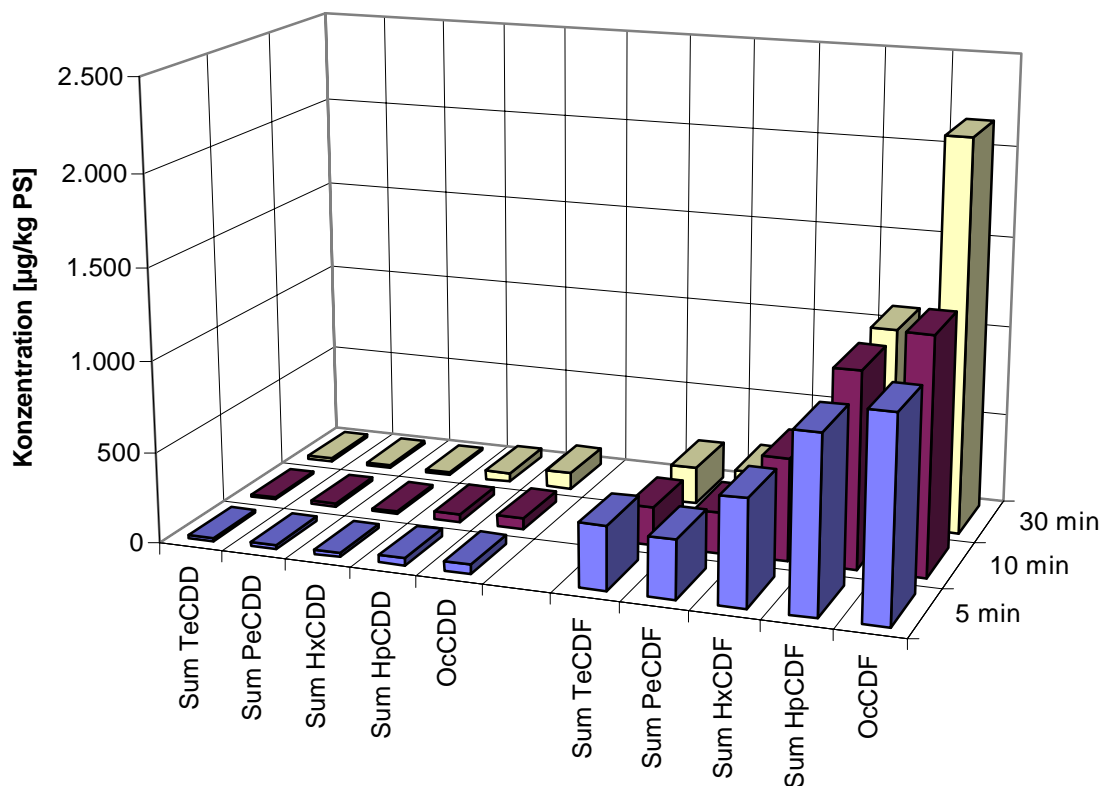


Abbildung 34: Homologenmuster der PCDD/F in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Die Homologenmuster waren bei allen Versuchen ähnlich. Mit Ausnahme des Versuchs mit Zusatz von Schwermetallmischung wurden bei den übrigen Versuchen eine starke Zunahme der Konzentration vom TeCDF zum OcCDF beobachtet. Beim Zusatz von Schwermetallmischung hingegen wurden auch hohe TeCDF-Gehalte festgestellt. Hier wurde eine Abnahme der Summengehalte von den TeCDD/F zu den PeCDD/F und eine Steigerung der Gehalte von den PeCDD/F zum OcCDD/F beobachtet.

Der Einfluß der Versuchsdauer auf die Summenwerte der PCDD/F war gering. Es war ein Anstieg des OcCDF mit steigender Versuchsdauer von 1.100 ng/kg PS auf 2.150 ng/kg PS festzustellen. Die Werte der übrigen PCDF änderten sich nicht bzw. sanken leicht ab. Die PCDD zeigten ein ähnliches Bild, wobei der Konzentrationsanstieg des OcDD geringer war als der des OCDF.

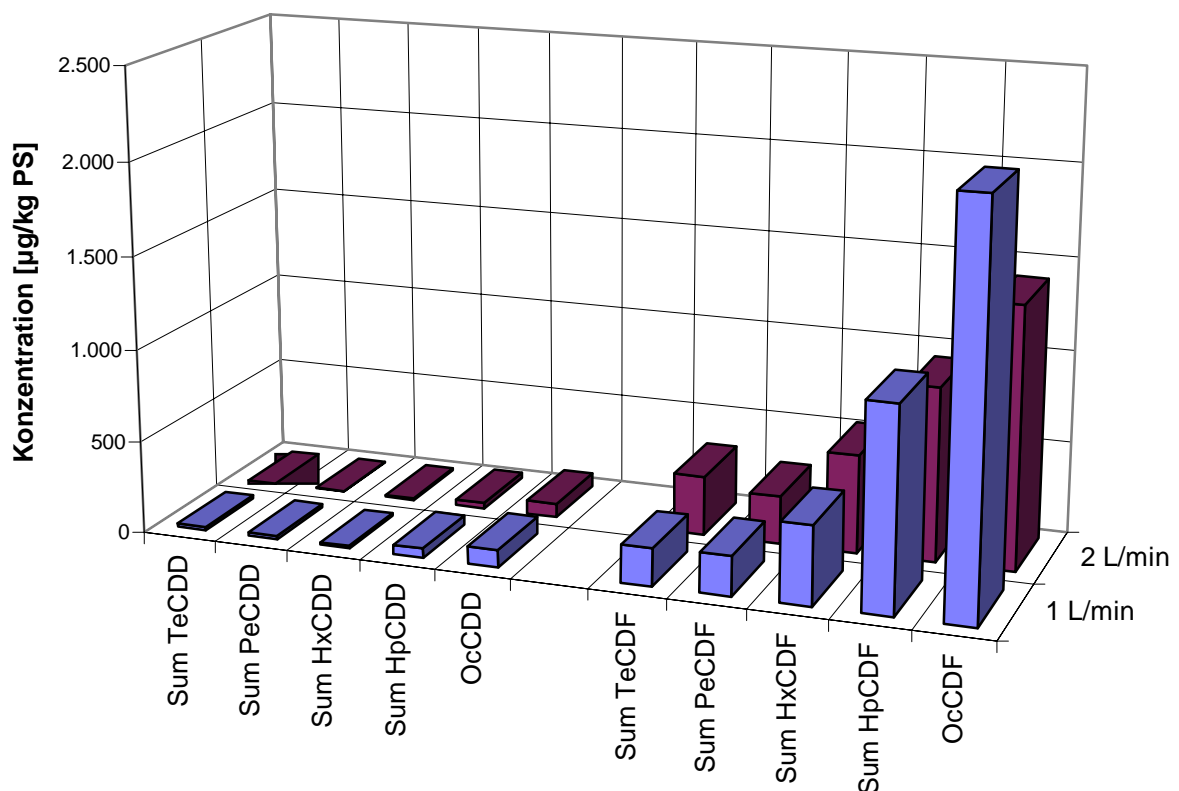


Abbildung 35: Einfluß des Volumenstroms auf die PCDD/F-Bildung

Die Erhöhung des Volumenstroms von 1 L/min auf 2 L/min führte zu einer leichten Verringerung der PCDD/F-Gesamtkonzentrationen (Abbildung 35). Die Konzentrationen der PCDD sanken von 190 auf 120 µg/kg PS und die der PCDF von 4.090 auf 3.450 µg/kg PS. Die Erhöhung des Volumenstroms führte weiterhin zu einer

Abnahme der OcCDF- und HpCDF- und einer Zunahme der TeCDF- bis HxCDF-Konzentrationen. Aus der Erhöhung des Volumenstroms resultierte eine Erhöhung des Verbrennungsluft/Brandgut-Verhältnisses. Dies führte zu einer stärkeren Bildung der niedrigchlorierten PCDF. Anhand der in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse wird deutlich, daß der Zusatz von Schwer-metallen zum Brandgut offensichtlich einen stärkeren Einfluß auf die Bildung der PCDD/F hat, als die Variation der Versuchsdauer und des Volumenstroms.

5.1.2.4 Isomerenverteilungsmuster der HxCDF

Eine noch detailliertere Betrachtung erlaubt die Beantwortung der Frage, ob die verschiedenen Schwermetallzusätze eine Auswirkung auf die Isomerenverteilungen der PCDD/F haben. In den nachfolgenden Abbildungen 36 bis 38 sind beispielhaft die Isomerenverteilungsmuster der HxCDF in der Glaswollesammelphase unter den verschiedenen Versuchsbedingungen dargestellt. Die Messungen wurden im SIM-Modus mit einer DB 5 Trennkapillare durchgeführt. Bei den HxCDF ist auch mit einer DB 5 Trennkapillare eine Auftrennung der einzelnen HxCDF-Isomere möglich. Auf eine Isomerenspezifische Auftrennung mit Hilfe einer CP-Sil Trennkapillare kann in diesem Fall verzichtet werden. Die unterschiedlichen Retentionszeiten der HxCDF in den Abbildungen resultieren aus der Verwendung von DB 5 Trennkappilaren unterschiedlicher Länge. Die Identifizierung der HxCDF erfolgte im Fall der 2,3,7,8-substituierten HxCDF durch einen Retentions-zeitvergleich mit den entsprechenden ¹³C-Isomeren, die der nicht 2,3,7,8-substituierten HxCDF mit Hilfe von Literaturangaben (Ballschmiter 1996) durch Vergleich der relativen Retentionszeiten. Aufgrund der hohen HxCDF-Gehalte mußten die Meßlösungen der Versuche mit Schwermetallzusatz (Abbildungen 37 und 38) um Faktor 10 verdünnt werden.

Aus den Abbildungen ist zu erkennen, daß die Isomerenverteilungsmuster der HxCDF unter verschiedenen Versuchsbedingungen fast identisch waren. Beim Vergleich zu Isomerenverteilungsangaben von Flugaschen aus der Literatur (Ballschmiter 1996) können auch hier große Übereinstimmungen festgestellt werden. Die Isomerenverteilungsmuster wurden im geringeren Maße als die

Homologenverteilungsmuster durch die Verbrennungsbedingungen beeinflusst (Wichmann 1995).

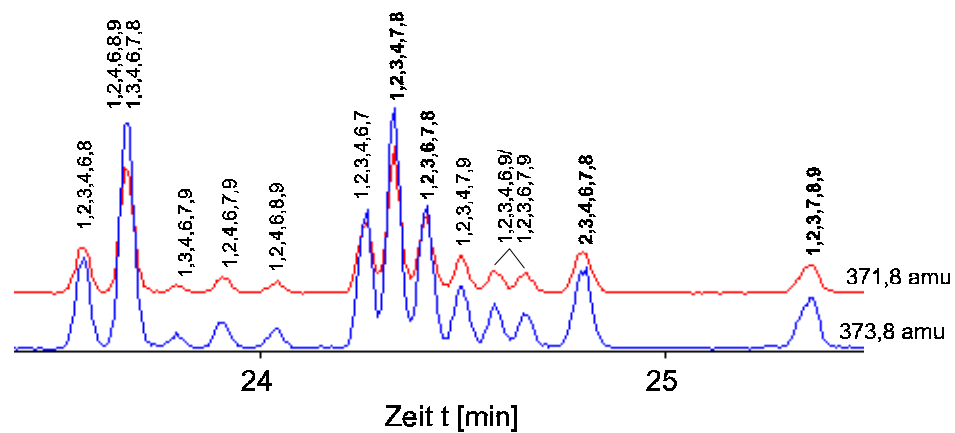


Abbildung 36: Isomerenmuster der HxCDF in der Glaswollensammelphase ohne Zusatz von Schwermetallen zum Brandgut

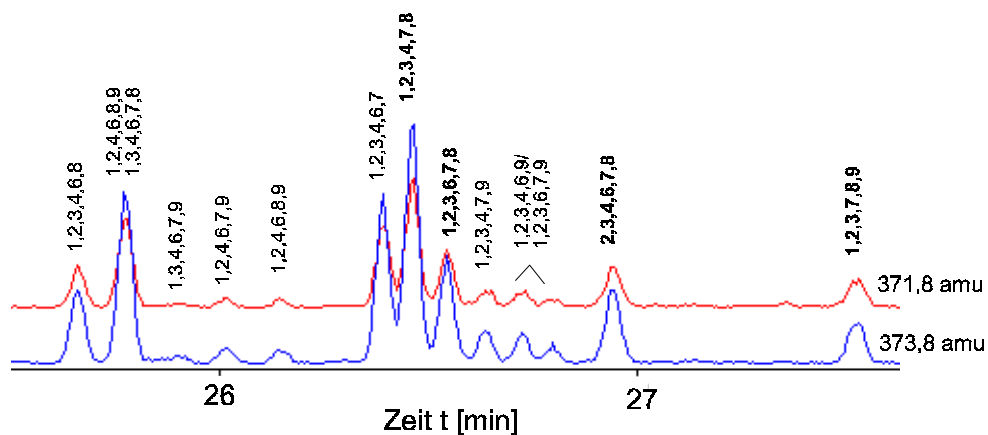


Abbildung 37: Isomerenmuster der HxCDF in der Glaswollensammelphase mit Zusatz von Kupfer(II)oxid zum Brandgut

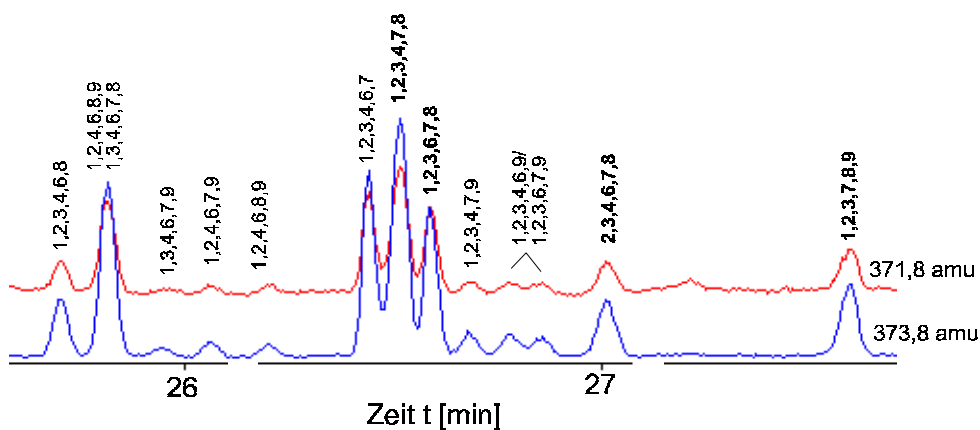


Abbildung 38: Isomerenmuster der HxCDF in der Glaswollensammelphase mit Zusatz von Schwermetallmischung zum Brandgut

5.1.2.5 Verteilung der PCDF in der Laborapparatur

Ebenso wie bei den PAK wurde auch die Ausbreitung der PCDF innerhalb der Verbrennungsanlage von den Versuchsparametern (Schwermetallzusatz, Versuchsdauer und Volumenstrom der Verbrennungsgase) beeinflusst. Aufgrund der geringeren Konzentrationen der PCDD im Vergleich zu PCDF sind in den folgenden Abbildungen nur die Verteilungen der PCDF dargestellt.

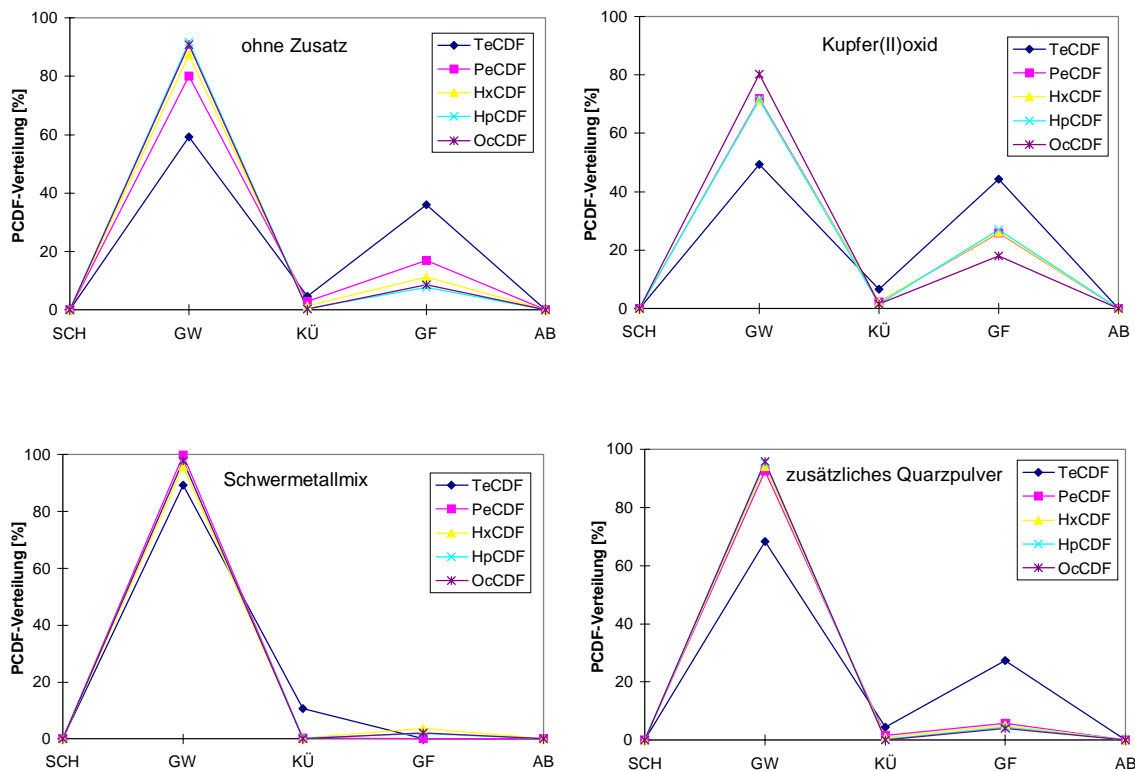


Abbildung 39: Verteilung PCDF in Abhängigkeit von den Brandgut-Zusätzen

Bei den Versuchen ohne Schwermetallzusatz war das Verteilungsmuster der einzelnen PCDF sehr ähnlich. Die höchsten Gehalte wurden in der Glaswolle und dem Glasfaserfilter gefunden. Die Flüchtigkeit nahm mit steigendem Chlorierungsgrad ab. Der größte Sprung war zwischen den TeCDF- und PeCDF-Gehalten festzustellen, während beim TeCDF 36 % bis in den Glasfaserfilter transportiert wurden, waren es beim PeCDF nur 17 %. Die höherchlorierten PCDF sammelten sich hauptsächlich im Glaswollepfropfen und wurden nur in sehr geringem Maße (OcCDF 8,7 % und HpCDF 7,7 %) bis in den Glasfaserfilter ausgetragen. Der Versuch mit Zusatz von Kupfer(II)oxid zum Brandgut zeigte ein ähnliches Verteilungsmuster wie der Versuch ohne Schwermetallzusatz; auch hier waren die

höchsten PCDF-Gehalte in der Glaswolle und im Glasfaserfilter zu finden. Es war allerdings ein Anstieg der PCDF-Homologensummen im Glasfaserfilter zu erkennen. Der Zusatz von Kupfer(II)oxid führte mit steigendem Chlorierungsgrad zu einer verstärkten Erhöhung des PCDF-Transports. Der Zusatz der Schwermetallmischung zum Brandgut hingegen führte zu einer starken Verringerung der PCDF-Flüchtigkeit. Hier wurden über 90 % aller PCDF in der Glaswolle nachgewiesen. Die TeCDF zeigten auch bei diesem Versuch die höchste Flüchtigkeit unter den PCDF. Beim Einsatz von zusätzlichem Quarzpulver wurde eine leicht verringerte Flüchtigkeit der PCDF beobachtet (Abbildung 39). Die erhaltenen Verteilungsmuster ähnelten denen beim Versuch ohne SM-Zusatz.

Der Einfluß von Quarzpulver auf das Verteilungsverhalten der PCDF war am geringsten. Die Effekte auf das Ausbreitungsverhalten der PCDF waren beim Zusatz von Kupfer(II)oxid und Schwermetallmischung zum Brandgut unterschiedlich. Der Effekt der Flüchtigkeitserhöhung durch das Kupfer(II)oxid wurde beim Schwermetallmischung offenbar durch ein oder mehrere andere Schwermetalloxide mit gegenteiliger Beeinflussung überkompensiert, was insgesamt zu einer Flüchtigkeitserniedrigung führte.

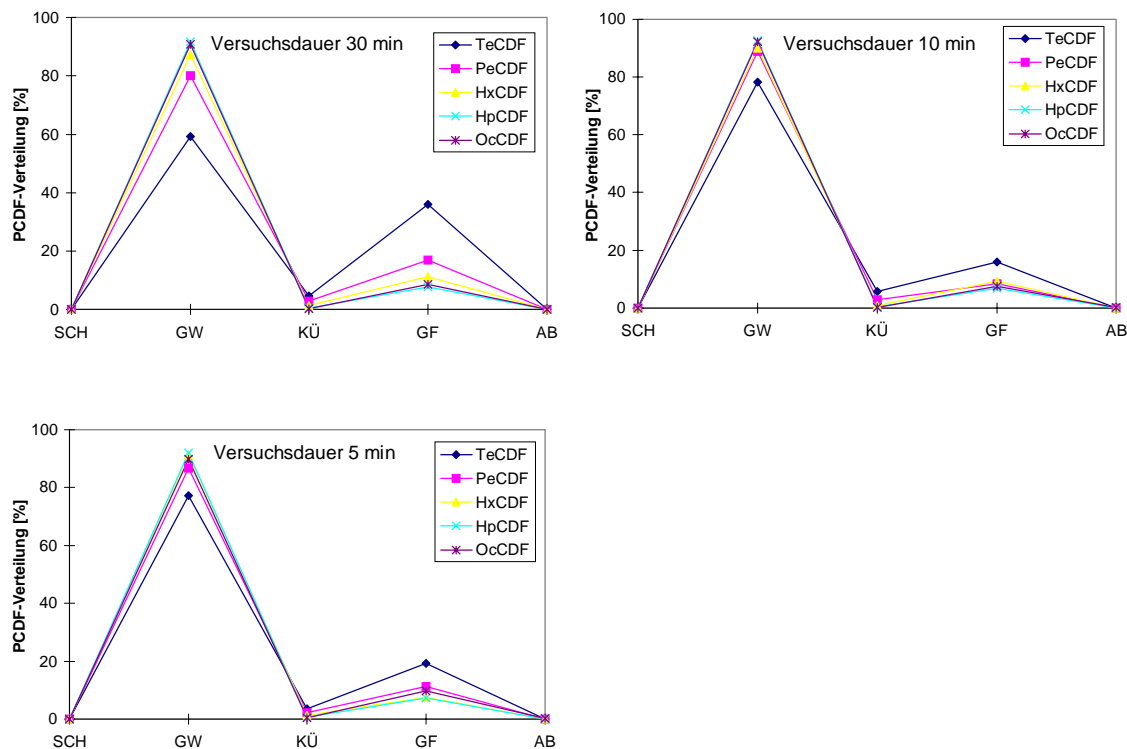


Abbildung 40: Verteilung PCDF in Abhängigkeit von der Versuchsdauer

Bei unterschiedlich langer Versuchsdauer waren die Verteilungsmuster der PCDF sehr ähnlich (Abbildung 40). Die höchsten Gehalte wurden in der Glaswolle und dem Glasfaserfilter gefunden. In den ersten 10 min war keine Veränderung der PCDF-Verteilungen in der Verbrennungsanlage festzustellen. Durch eine weitere Erhöhung der Versuchsdauer auf 30 min kam es zu einer Verlagerung der TeCDF- und PeCDF-Gehalte von der Glaswolle in den Glasfaserfilter, die Verteilung der höherchlorierten PCDF wurde jedoch nicht beeinflusst. Im Vergleich zu den anderen Parametern (Schwermetallzusätze zum Brandgut und Volumenstrom) war der Einfluß der Versuchsdauer nur als gering einzuschätzen. Für die erkaltende bzw. erkaltete Brandstelle eines Realbrandes bedeutet dieses Ergebnis möglicherweise, daß die Zwei- bis Dreiring-PAK (s. Seite 68) und die besonders toxischen TeCDF und PeCDF einer fortschreitenden Verlagerung bei Zugluft unterliegen und so zu einer Kontamination der Umgebung führen können. Der Weitertransport erfolgte im „kalten Teil“ der Apparatur. Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse ist es fraglich, ob die pauschalen Aussagen in Sanierungsanweisungen, daß alle relevanten schwerflüchtigen organischen Schadstoffe fest an Oberflächen, insbesondere Ruß, adsorbiert sind und somit keine Gefahr darstellen, in allen Fällen zutreffen.

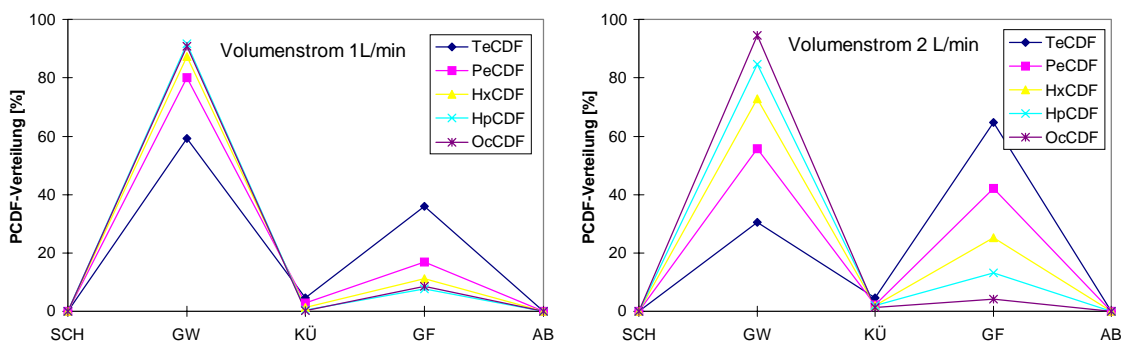


Abbildung 41: Verteilung PCDF in Abhängigkeit vom Volumenstrom

Die Erhöhung des Volumenstroms von 1 L/min auf 2 L/min führte wie bei den PAK zu einem stärkeren Transport der PCDF innerhalb der Laborverbrennungsapparatur. Die Erhöhung des Transports war für die TeCDF am größten. Mit steigenden Chlorierungsgrad und abnehmender Flüchtigkeit der PCDF verringerte sich der Einfluß des Volumenstroms.

5.1.2.6 Vergleich der Schadstoffprofile

Anhand von Screening-Analysen wurde untersucht, in wieweit sich das sonstige Schadstoffprofil bei der Verbrennung von Polystyrol und Quarzpulver durch den Zusatz von Schwermetallen ändert, um so Anhaltspunkte für die unterschiedlich starke Bildung der PAK und PCDD/F unter den verschiedenen Versuchsbedingungen zu erhalten. Die GC/MS-Messungen aus den Rohextrakten wurden im Fullscan Modus mit dem in Tabelle 14 beschriebenen Temperaturprogramm für die PAK durchgeführt. Die Schadstoffprofile an den Probenahmeorten Glaswolle, Kühler und Glasfaserfilter unter den verschiedenen Versuchsbedingungen wurden miteinander verglichen. Die Probenextrakte wurden vor der Messung durch Na_2SO_4 filtriert und entwässert. Die Identifizierung der charakteristischen Peaks erfolgte anhand eines Massenspektren-vergleichs mit verschiedenen Datenbanken (NIST 12, 21, 62, 107).

Die Substanzmuster der Glaswolleextrakte variierten bei den unterschiedlichen Versuchsbedingungen stark. Bei den Versuchen mit Schwermetallzusatz wiesen die Chromatogramme der Glasfaserfilterextrakte hingegen gewisse Ähnlichkeiten auf (Abbildung 46 und 47). Im Gegensatz zu den Versuchen ohne Schwermetallzusatz wurden bei Zugabe von Schwermetallen größere Mengen an chlorierten nicht PAK-Verbindungen detektiert. Aus den Abbildungen wird weiterhin ersichtlich, daß als Vertreter der chlorierten PAK nur Chlor-Naphthalin und Chlor-Anthracen bzw. Chlor-Phenanthren gefunden wurden. Weiterhin war bei Zugabe von Kupfer(II)oxid bzw. Schwermetallmischung eine leichte bzw. starke Abnahme der Peakintensitäten festzustellen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Schwermetalle aktiv in den Verbrennungsprozeß eingreifen und in diesem Fall bevorzugt chlorierte Verbindungen entstehen. Im geringem Maße findet aber auch eine Bildung von chlorierten PAK vermutlich über die Chlorierung von bei der Verbrennung gebildeten PAK statt. Da bei den Verbrennungsversuchen bevorzugt Phenanthren und Naphthalin gebildet wurden ist eine Weiterreaktion zu den chlorierten Spezies denkbar. Die Bildung der PAK wird durch die beiden genannten Effekte verringert.

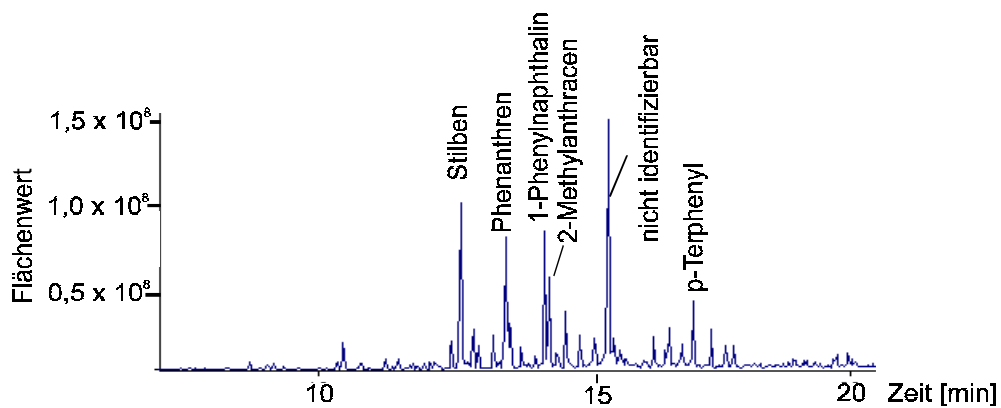


Abbildung 42: Chromatogramm von Glaswolleextrakt (Versuch ohne SM-Zusatz)

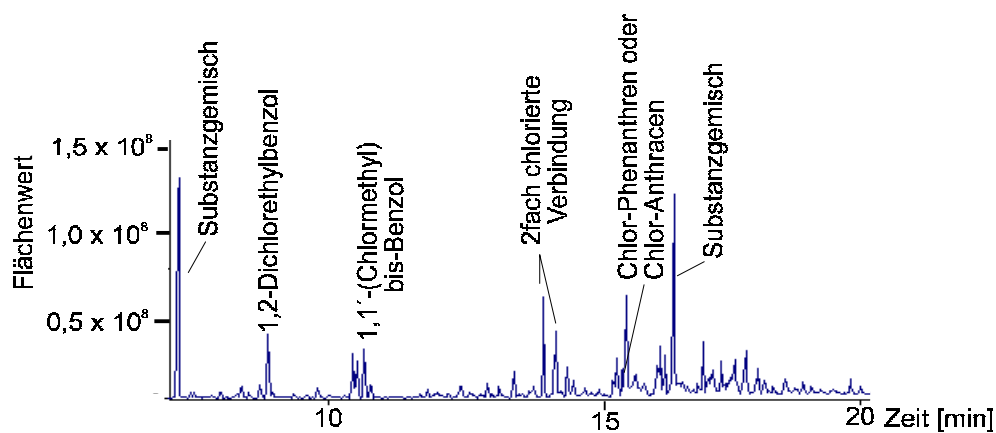


Abbildung 43: Chromatogramm von Glaswolleextrakt (Versuch mit CuO-Zusatz)

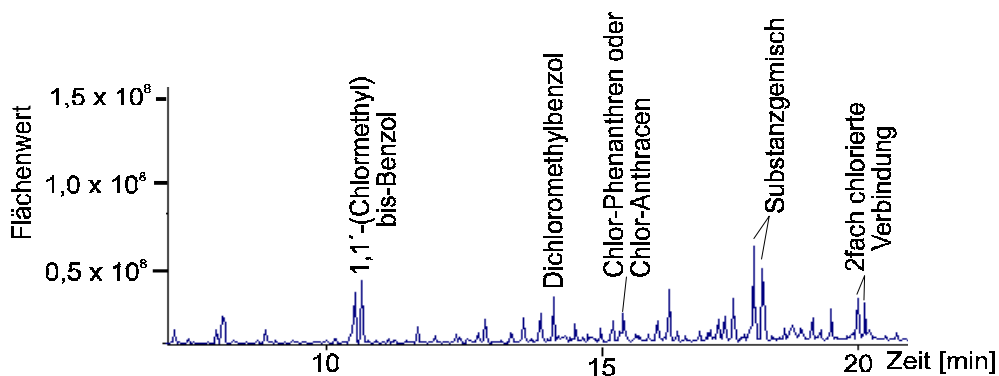


Abbildung 44: Chromatogramm von Glaswolleextrakt (Versuch mit SM-Mischung)

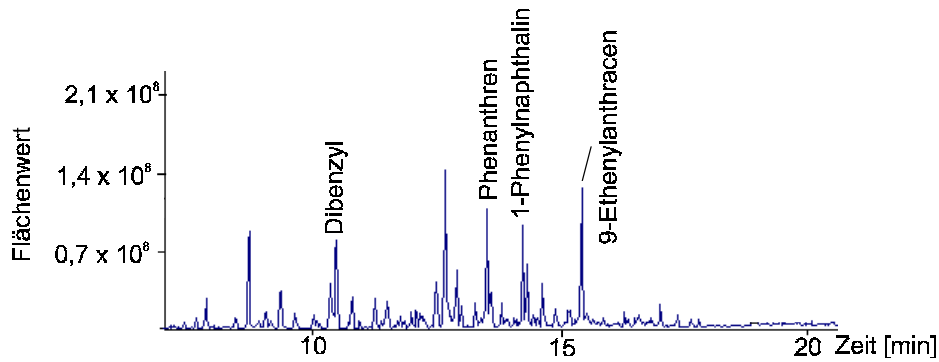


Abbildung 45: Chromatogramm von Glasfaserfilterextrakt (Versuch ohne SM-Zusatz)

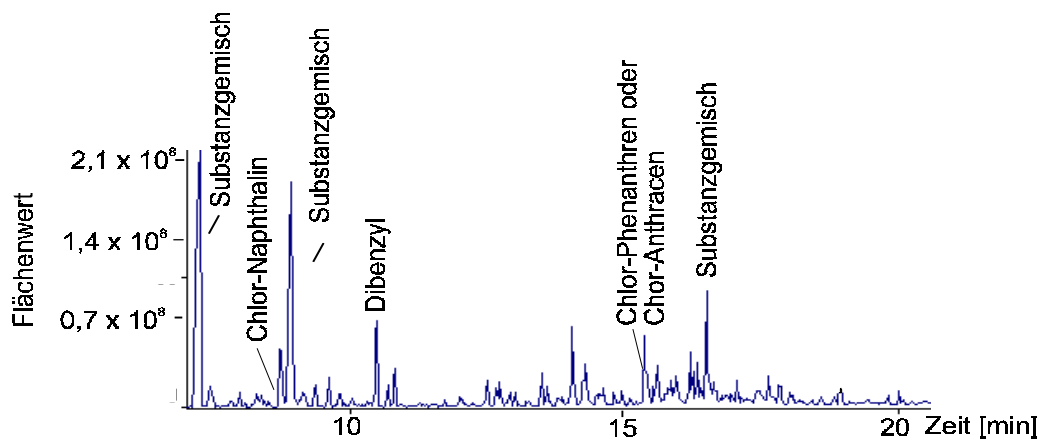


Abbildung 46: Chromatogramm von Glasfaserfilterextrakt (Versuch mit CuO-Zusatz)

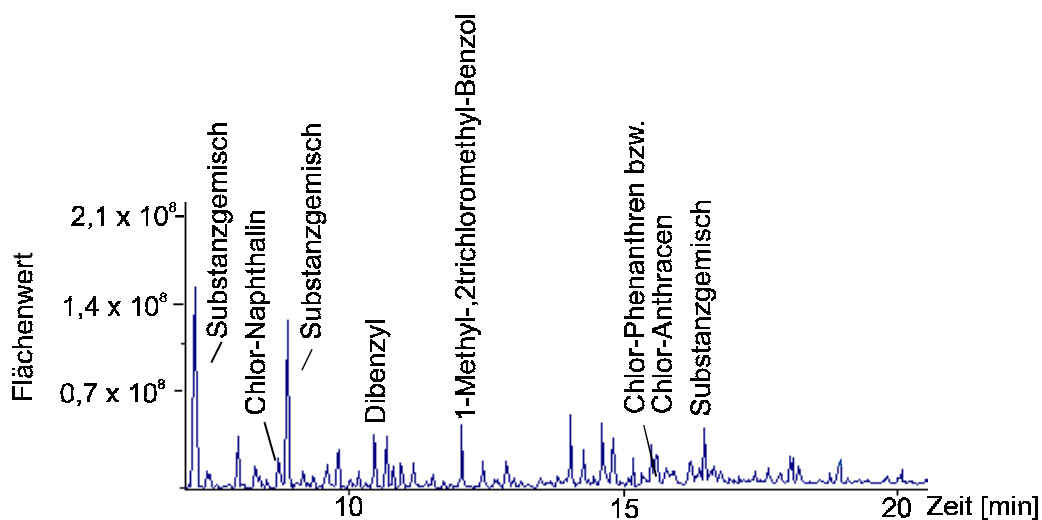


Abbildung 47: Chromatogramm von Glasfaserfilterextrakt (Versuch mit SM-Mischung)

5.1.3 Vergleich der Ausbreitung der Schwermetalle, PAK und PCDF in der Laborverbrennungsapparatur

Die Ergebnisse der Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens der Schwermetalle (Abschnitt 5.1.1), der PAK (Abschnitt 5.1.2.2) und der PCDF (Abschnitt 5.1.2.5) in der Laborverbrennungsapparatur werden in diesem Abschnitt zusammengeführt und miteinander verglichen.

Bei den Laborversuchen wurden bei einer Temperatur von 600 °C in Luft/HCl Atmosphäre mit einem Brandgut aus 50 % Quarz- und 50 % Polystyrolpulver nur die Schwermetalle Zink und Molybdän in großen Mengen von 86,4 % bzw. 73,0 % bis in die Glaswollephase (**GW**) ausgetragen. Bei den anderen Schwermetallen blieb der größte Teil im Schiffchen zurück (Abbildung 48)

Die PAK hingegen wurden unter allen Versuchsbedingungen in signifikanten Mengen bis in den Glasfaserfilter bzw. die Absorptionslösung transportiert. In den Abbildungen 49 und 50 sind die Verteilungen der EPA-PAK und PCDF-Summen bei den unterschiedlichen Versuchsbedingungen dargestellt. Sie setzen sich aus den Verteilungen der einzelnen PAK bzw. PCDF-Homologensummen gewichtet nach der Konzentration zusammen.

Das Ausbreitungsverhalten der PAK wurde aufgrund der hohen Konzentrationen von Naphthalin, Fluoren, Phenanthren und Anthracen durch diese Substanzen geprägt (siehe Abbildung 25). Aus Abbildung 49 ist zu erkennen, daß das Ausbreitungsverhalten der PAK ohne Schwermetallzusatz und mit Quarzpulverzusatz ähnlich war. Der Zusatz von Schwermetallen führte zu Veränderungen des Ausbreitungsprofils. Bei Zusatz von Kupfer(II)oxid war eine Steigerung der PAK-Verflüchtigung zu erkennen. Die Gehalte stiegen vom Schiffchen zur Absorptionslösung hin an. Beim Zusatz des Schwermetallmischungen wurden im Gegensatz zu den anderen Versuchen sehr hohe Gehalte im Kühler gefunden. Unter den gewählten Versuchsbedingungen kann das Ausbreitungsverhalten der PAK mit keinem der untersuchten Schwermetalle korreliert werden.

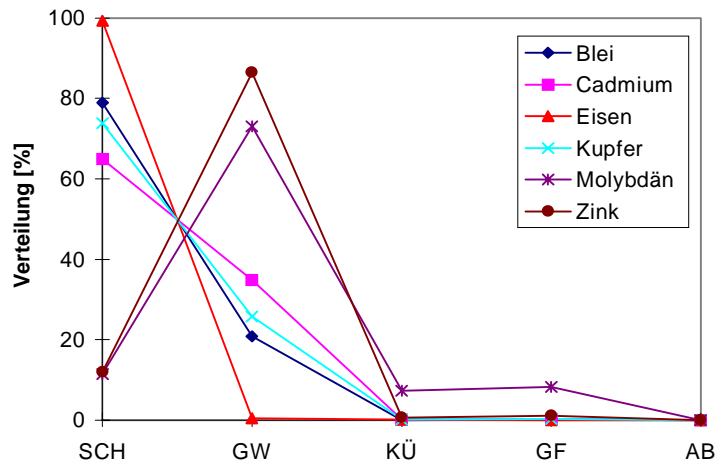


Abbildung 48: Verteilung der Schwermetalle bei der Verbrennung mit Brandgut II

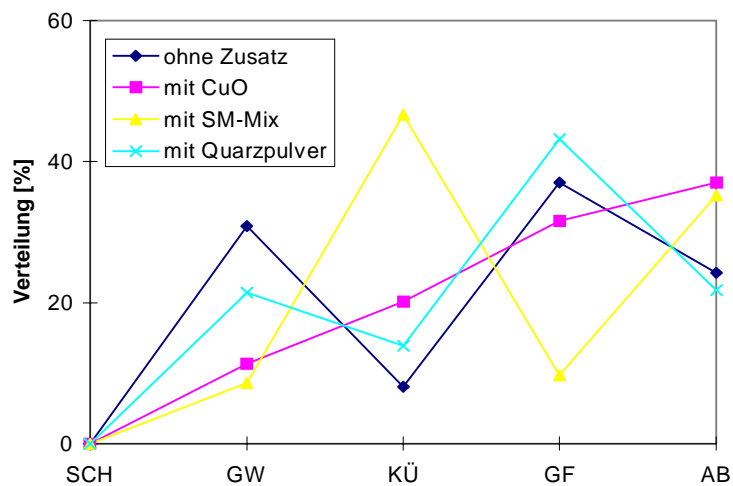


Abbildung 49: prozentuale Verteilung der Σ EPA-PAK unter verschiedenen Versuchsbedingungen

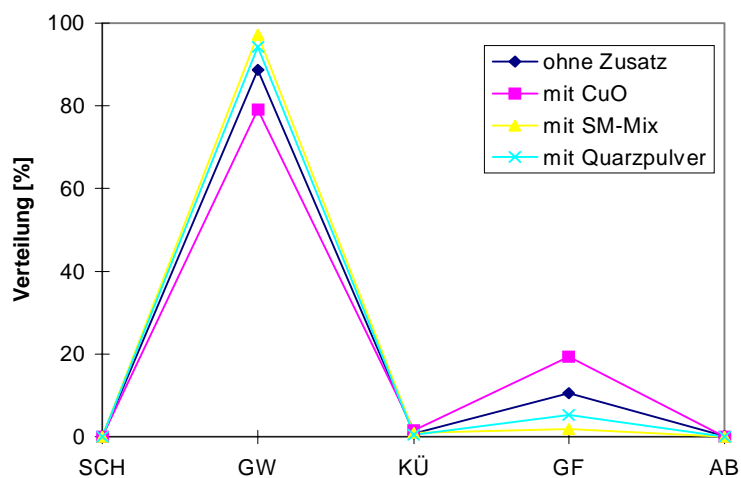


Abbildung 50: prozentuale Verteilung der Σ PCDF unter verschiedenen Versuchsbedingungen

Das Ausbreitungsverhalten der PCDF wurde aufgrund der hohen HpCDF und OcCDF-Konzentrationen hauptsächlich durch die höherchlorierten PCDF bestimmt (siehe Abbildung 33). Der Zusatz von Kupfer(II)oxid führte wie bei den PAK zu einer Erhöhung des Austrags der PCDF. Der Gehalt auf dem Glasfaserfilter stieg von 10,5 % ohne Zusatz auf 19,3 % mit Kupfer(II)oxid-Zusatz. Der Zusatz von Schwermetallmischung und Quarzpulver bewirkte hingegen eine Verringerung des PCDF-Transports. Diese war mit Schwermetallmischung jedoch stärker ausgeprägt als mit Quarzpulver. Es wurden nur 1,8 % bzw. 5,3 % der gebildeten PCDF bis in den Glasfaserfilter transportiert. Bei den PCDF war ebenso wie bei den PAK unter den Versuchsbedingungen (ohne Zusatz, Kupfer(II)oxid-Zusatz) keine Korrelation mit dem Ausbreitungsverhalten der untersuchten Schwermetalle möglich. Die beste Übereinstimmung des Ausbreitungsverhaltens zwischen PCDF und den Schwermetallen wurde für Zink bei dem Versuch mit Zusatz von Schwermetallmischung festgestellt, obwohl im Gegensatz zu den PCDF 11,9 % des Zinks im Schiffchen zurückblieben. Die Ergebnisse für die Versuche mit Schwermetallmischung sind für die Betrachtung von Realbränden am relevantesten, da bei Realbränden ebenfalls meist eine große Anzahl verschiedener Schwermetalle im Brandgut vorhanden ist.

5.2 Qualitätssicherung

5.2.1 Wiederholungsversuche

Zur Absicherung der Ergebnisse des Ausbreitungsverhaltens der Schwermetalle wurden alle Versuche zweimal durchgeführt und die Schwermetall-gehalte doppelt bestimmt. Weiterhin wurden die Wiederfindungsraten für die untersuchten Schwermetalle bei den verschiedenen Versuchsbedingungen ermittelt. Die Wiederfindungsraten sind in Tabelle 20 und im Anhang in den Tabellen A3, A6 und A9 enthalten.

Tabelle 20: Wiederfindungsraten (WFR) der Metalle bei den Versuchen mit Matrix

	Blei [%]	Cadmium [%]	Eisen [%]	Kupfer [%]	Molybdän [%]	Zink [%]
600°C; N ₂	102	81	93	91	95	93
600°C; Luft	70	88	93	93	97	95
600°C; N ₂ +HCl	113	79	90	87	93	74
600°C; Luft+HCl	87	84	58	86	64	78
800°C; N ₂	115	70	90	87	90	88
800°C; Luft	86	85	91	84	101	98
800°C; N ₂ +HCl	67	71	77	83	96	76
800°C; Luft+HCl	84	80	79	78	78	77

Die durchschnittlichen Wiederfindungsraten der Schwermetalle lagen mit 80 % für Eisen bis 91 % für Blei in einem akzeptablen Bereich. Im allgemeinen waren die Wiederfindungsraten bei HCl-Zusatz zur Verbrennungsluft etwas geringer. Die niedrigsten Wiederfindungsraten wurden für Eisen und Molybdän mit 58 % bzw. 64 % unter den Versuchsbedingungen 600 °C in Luft-HCl-Atmosphäre erhalten.

Bei der Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens der PAK und PCDD/F wurden die Versuche mit unterschiedlichen Brandgut-Zusätzen doppelt durchgeführt und die PAK und PCDD/F doppelt bestimmt. Die Doppelbestimmung wurde für die PAK bei den Versuchsbedingungen ohne Zusatz, mit Zusatz von Kupfer(II)oxid und mit Zusatz von Schwermetallmischung durchgeführt. Die PCDD/F wurden nur bei den

Versuchen ohne Zusatz doppelt bestimmt. Die Ergebnisse sind im Anhang in den Tabellen A45 bis A52 enthalten.

5.2.2 Vergleich von Brandgut I und II

Das bei der Untersuchung des Schwermetalltransports verwendete Brandgut I (50 % Quarz-, 25 % Cellulose- und 25 % Polyethylenpulver) wurde bei der Untersuchung der organischen Schadstoffe aufgrund des unerwünscht geringen Bildungspotentials für PAK und PCDF durch Brandgut II (50 % Quarz-, 50 % Polystyrolpulver) ersetzt. Um eine Vergleichbarkeit der Daten abzusichern, wurde mit dem Brandgut II ebenfalls ein Versuch zum Schwermetalltransport durchgeführt. Die Versuchsbedingungen (600 °C, Luft/HCl-Atmosphäre) entsprachen denen, die auch bei der Untersuchung der organischen Schadstoffe vorgegeben waren. In Abbildung 51 ist das Ergebnis dieses Versuchs dargestellt.

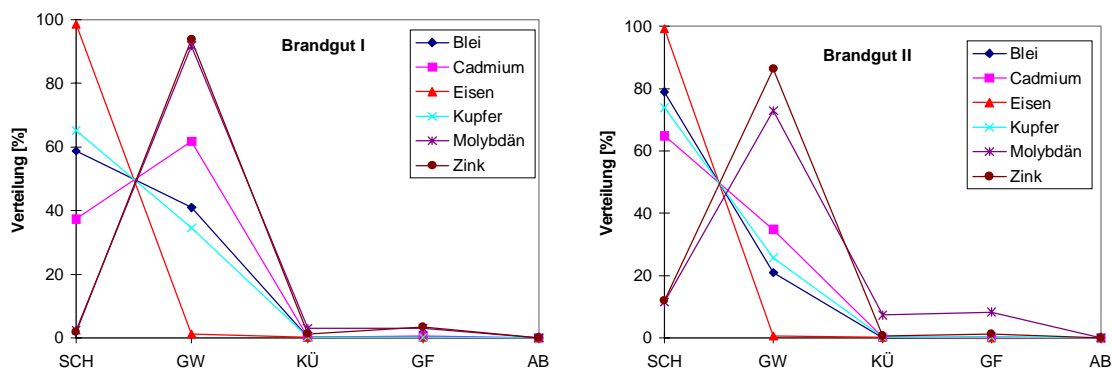


Abbildung 51: Verteilung der Schwermetalle bei der Verbrennung mit Brandgut I und II

Aus Abbildung 51 sind folgende Zusammenhänge erkennenbar: Das Ausbreitungsverhalten von Eisen blieb bei den Verbrennungen mit Brandgut I und II unverändert. Für Kupfer, Blei und Cadmium war eine Abnahme der Flüchtigkeit bei der Verwendung von Brandgut II festzustellen. Der Austrag sank bei Kupfer leicht von 35 % bei der Verwendung von Brandgut I auf 26 % bei Brandgut II. Für Blei und Cadmium waren stärkere Abnahmen der Austräge von 42 % auf 21 % bzw. von 63 % auf 35 % zu beobachten. Ein besonderes Verhalten zeigte Molybdän. Der Austrag

sank zwar leicht von 98 % auf 88 % bei der Verwendung von Brandgut II im Vergleich zu dem Versuch mit Brandgut I, aber es wurden höhere Anteile von Molybdän im Kühler und Glasfaserfilter gefunden. Die Molybdängehalte im Kühler stiegen von 2,9 % auf 7,2 % und im Glasfaserfilter von 2,8 % auf 8,3 %.

Die erhaltenen Ergebnisse zeigten, daß die Zusammensetzung des Brandgutes einen Einfluß auf das Ausbreitungsverhalten der Schwermetalle hatte. Durch die Erhöhung des Kunststoffanteils und Änderung seiner chemischen Zusammensetzung (aliphatisch/aromatisch) von 25 % PE auf 50 % PS und Verringerung des Celluloseanteils von 25 % auf 0 % kam es beim Wechsel von Brandgut I auf Brandgut II zu einer Verringerung der Flüchtigkeit der untersuchten Schwermetalle. Ein Grund für diese Beobachtung ist wahrscheinlich in dem unterschiedlichen Abbrandverhalten der verschiedenen Brandgüter zu suchen. Beim Vergleich der Art und des Aussehens der Brandgase und der Ablagerungen im Glaswollepfropfen, Kühler und im Glasfaserfilter sind folgende Unterschiede erkennbar: Der Brandrauch von Brandgut II hatte eine gelbliche Färbung im Gegensatz zu der Verbrennung von Brandgut I mit einer weißen Färbung des Rauches. Bei der Demontage der Verbrennungsanlage konnte im ersten Fall ein süßlicher Geruch und im zweiten Fall ein Geruch nach verbranntem Holz wahrgenommen werden. Weiterhin führte die Verbrennung von Brandgut II aufgrund des höheren Kunststoffanteils und der aromatischen Struktur des Polystyrol zu einer stärkeren Rußbildung. Der entstandene Ruß hatte eine gröbere Struktur mit öligen Anhaftungen im Gegensatz zu den Versuchen mit Brandgut I, bei denen kleine Rußpartikel ohne Anhaftungen entstanden. Bei den Glasfaserfiltern war hingegen kein Unterschied in der Farbintensität zu erkennen. Die Glasfaserfilter färbten sich in beiden Fällen braun. Die Branddauer war bei Brandgut I mit 68 s etwas länger als bei Brandgut II mit 54 s. Obwohl die Rußbildung mit Brandgut II stärker war, was zunächst einen erhöhten Transport der Schwermetalle vermuten läßt, war der Austrag der Schwermetalle dennoch geringer. Das unterschiedliche Austragsverhalten der untersuchten Schwermetalle bei der Verbrennung von Brandgut I und II ist vermutlich auf die Entstehung unterschiedlich strukturierter Rußpartikel zurückzuführen (Le Forestier 1998, Wey 1998, Stuart 1994).

5.3 Tunnelversuchsbrände

Im Rahmen eines EUREKA Projektes (EU 499 Firetun, Fire Protection in Traffic Tunnels) wurde 1994 die Freisetzung von PCDD/F und PAK bei Fahrzeugbränden in einem 2,3 km langen Versuchstunnel untersucht (Wichmann 1995). Zum Vergleich des Ausbreitungsverhaltens von Schwermetallen mit organischen Schadstoffen (PAK und PCDD/F) wurden in dieser Arbeit die Rückstellproben (Passivprobennehmer Baumwolltücher) von zwei Verbrennungsversuchen auf ihre Schwermetallgehalte (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, Zn) untersucht und mit den vorliegenden Analysendaten der PAK und PCDD/F verglichen. Durch die Untersuchung der Fahrzeugbrände sollte ermittelt werden, inwieweit die Ergebnisse aus den Laborversuchen auf Versuchsverbrennungen im 1:1 Maßstab übertragbar sind. Im Gegensatz zu den in Abschnitt 5.4 beschriebenen Realbränden herrschte im Tunnel eine schwache, gerichtete Luftströmung so daß die Ausbreitung der Schadstoffe weniger durch Turbulenzen im Brandgas beeinflusst wurden. Bei den beiden Fahrzeugen handelte es sich um einen Ford Taunus Combi Baujahr 1974 und einen U-Bahn Waggon mit Brandlasten von 6.000 MJ bzw. 41.000 MJ. Die Probenahme erfolgte in Richtung der Luftströmung in einem Bereich von 70 bis 140 m vom Brandherd entfernt. Die Konzentrationsverläufe der untersuchten Schwermetalle (Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer und Zink) in Abhängigkeit von der Entfernung zum Brandherd sowie die Konzentrationsverläufe der PAK, PCDD und PCDF sind in den folgenden Abbildungen 52 bis 54 enthalten.

Aufgrund der höheren Brandlast wurden bei der Verbrennung des U-Bahn Waggons ca. um Faktor 10 höhere Gehalte an Schwermetallen, PAK und PCDD/F gefunden als bei dem Ford Taunus-Versuchsbrand. Die Cadmiumkonzentrationen lagen beim Pkw-Brand meist unterhalb der Bestimmungsgrenze. Kupfer, Blei und Cadmium zeigten bei beiden Versuchen sowie untereinander ebenfalls ein sehr ähnliches Ausbreitungsverhalten. Mit steigender Entfernung zum Brandherd (von 70 m bis 120 m) war eine Abnahme der Konzentration zu beobachten. Kupfer, Blei und Cadmium gehören alle zu der in Abschnitt 2.2 genannten Gruppe von Elementen, die bei Verbrennungsprozessen bevorzugt leichterflüchtige Chloride bilden (Fernández 1992, Ontiveros 1989).

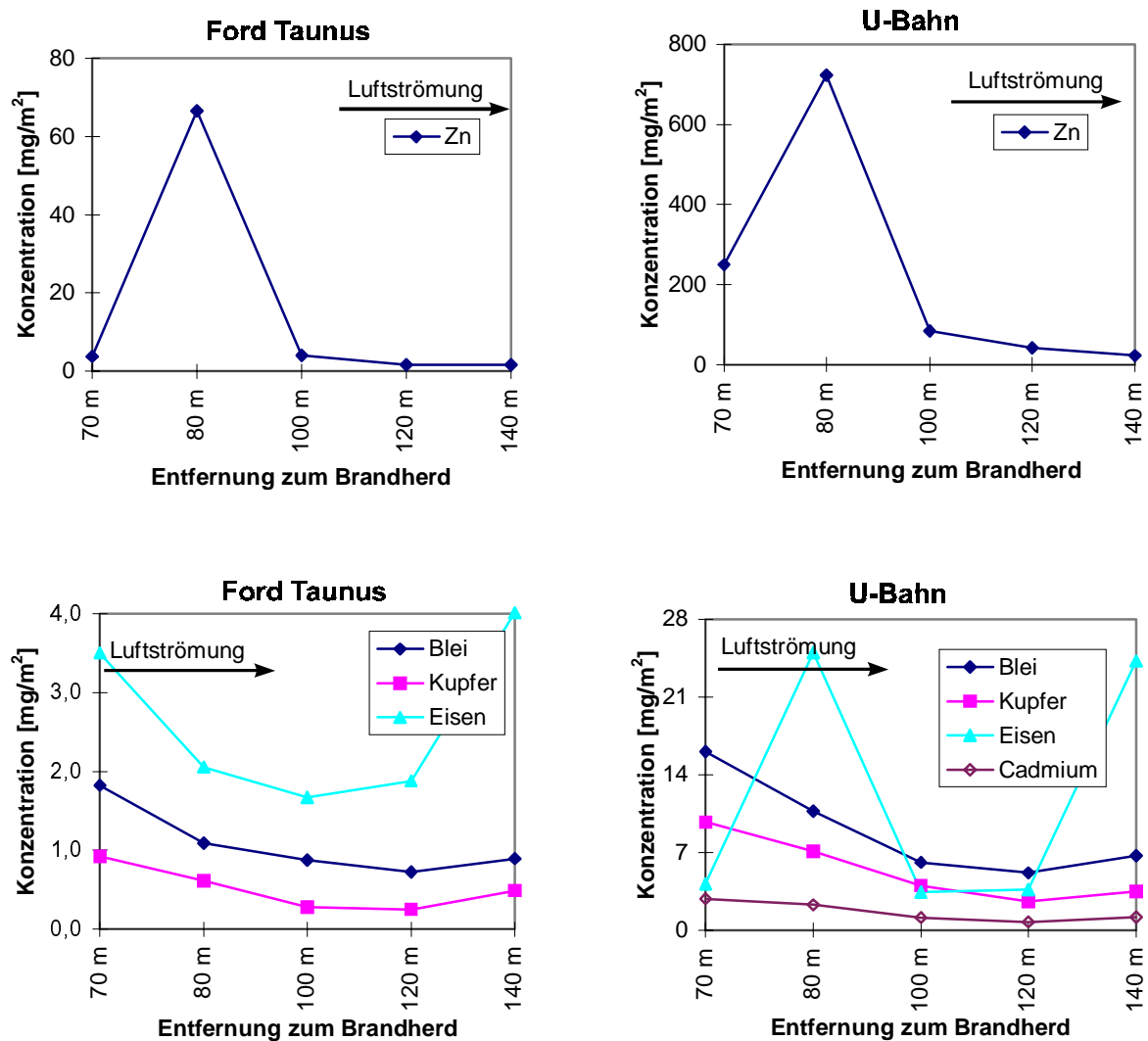


Abbildung 52: Ausbreitung der Schwermetalle Zink, Blei, Kupfer und Eisen bei den Versuchsbränden

Das Ausbreitungsverhalten von Eisen war im Gegensatz zu den anderen Schwermetallen bei den beiden Versuchen sehr unterschiedlich. Eine mögliche Erklärung dafür könnte sein, daß Eisen je nach Verbrennungsbedingungen d.h. Sauerstoffangebot unterschiedlich flüchtige Eisenverbindungen (z. B. FeCl_3 und FeCl_2) bildet, die das Gesamtausbreitungsverhalten beeinflussen. Die höchsten Metallgehalte wurden bei beiden Versuchsbränden für Zink gefunden. Die Maximalkonzentrationen wurden bei beiden untersuchten Brände in einer Entfernung von 80 m zum Brandherd gefunden. Das Ausbreitungsverhalten von Zink ist wahrscheinlich auf die Bildung von schwerflüchtigen Oxiden (ZnO Sdp. 1300°C) zurückzuführen. Die meist schwerflüchtigen Schwermetalloxide unterliegen nicht wie leichterflüchtige Schwermetalle bzw. Schwermetallverbindungen einem Verdampfungs-Kondensations-Mechanismus, sondern sind in der Matrix des

Flugstaubs gebunden und können nur durch kinetische Mitreißeffekte transportiert werden. In der Nähe des Brandherds herrschen durch die hohen Temperaturen starke Luftturbulenzen, die sich mit zunehmender Entfernung verringern. In ruhigeren Zonen kommt es in Abhängigkeit von der Partikelgröße relativ schnell zur Ablagerung der größeren Partikel und der inkorporierten Schwermetallverbindungen.

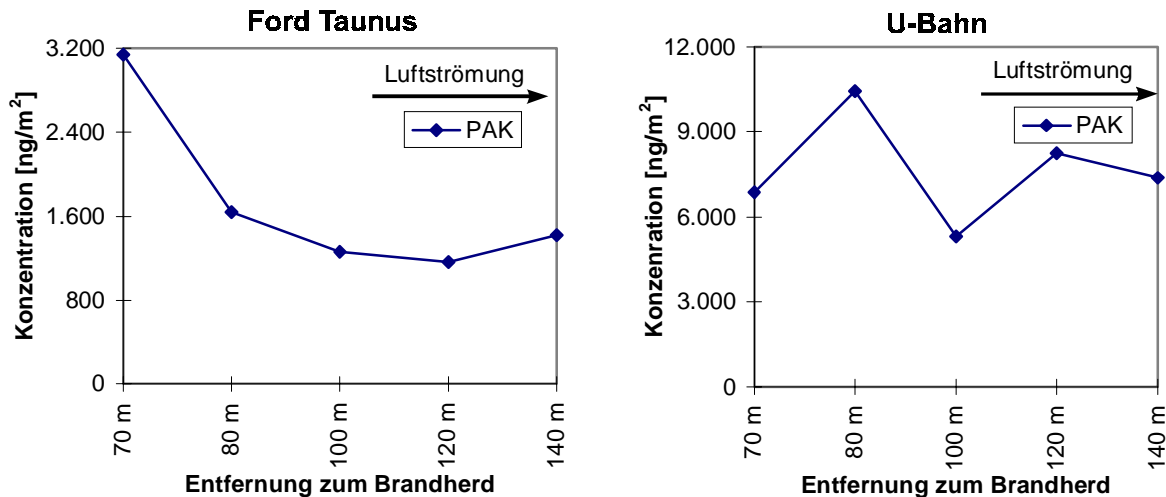


Abbildung 53: Ausbreitungsverhalten der PAK bei den Versuchsbränden (Wichmann 1994, Zelinski 1994)

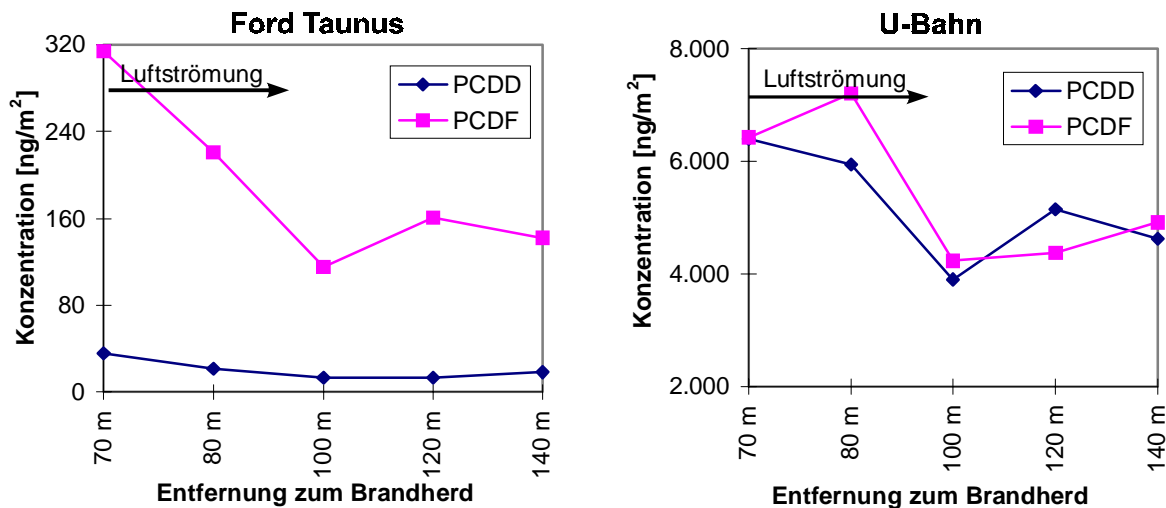


Abbildung 54: Ausbreitungsverhalten der PCDD/F bei den Versuchsbränden (Wichmann 1994)

Zum Zwecke des Vergleichs der Schwermetallausbreitung mit organischen Schadstoffen sind in den Abbildungen 53 und 54 die im Rahmen vorheriger Arbeiten ermittelten PAK- und PCDD/F-Konzentration in Abhängigkeit von der Entfernung zum Brandherd dargestellt (Wichmann 1994, Zelinski 1994). Beim Vergleich des

Ausbreitungsverhaltens der Schwermetalle (Abbildung 52) mit dem der PAK, PCDD bzw. PCDF beim Ford Taunus-Versuchsbrand zeigen die Konzentrationsverläufe von Kupfer und Blei aufgrund der physikalisch-chemischen Stoffunterschiede natürlich keine deckungsgleichen Kurven, dennoch sind die Verläufe bemerkenswert ähnlich. Beim U-Bahn-Versuchsbrand hingegen wird nur eine geringe Übereinstimmung der Konzentrationsverläufe von Blei, Kupfer und Cadmium mit denen der PAK bzw. PCDD/F beobachtet. Für Eisen und Zink ist bei beiden Versuchsbränden nur eine teilweise bzw. keine Übereinstimmung der Konzentrationsverläufe mit den untersuchten organischen Schadstoffen festzustellen.

Zum besseren Vergleich der Güte der Übereinstimmung des Ausbreitungsverhaltens der Schwermetalle und der PAK bzw. PCDD und PCDF wurden die Korrelationskoeffizienten ermittelt. Der Korrelationskoeffizient gibt Aufschluß darüber, ob die Konzentrationsänderung der untersuchten Schwermetalle und der organischen Schadstoffe mit der Entfernung proportional zueinander verlaufen. Die Bestimmung der Korrelationskoeffizienten ist am Beispiel von Blei und den PAK exemplarisch in Abbildung 55 und Tabelle 21 dargestellt.

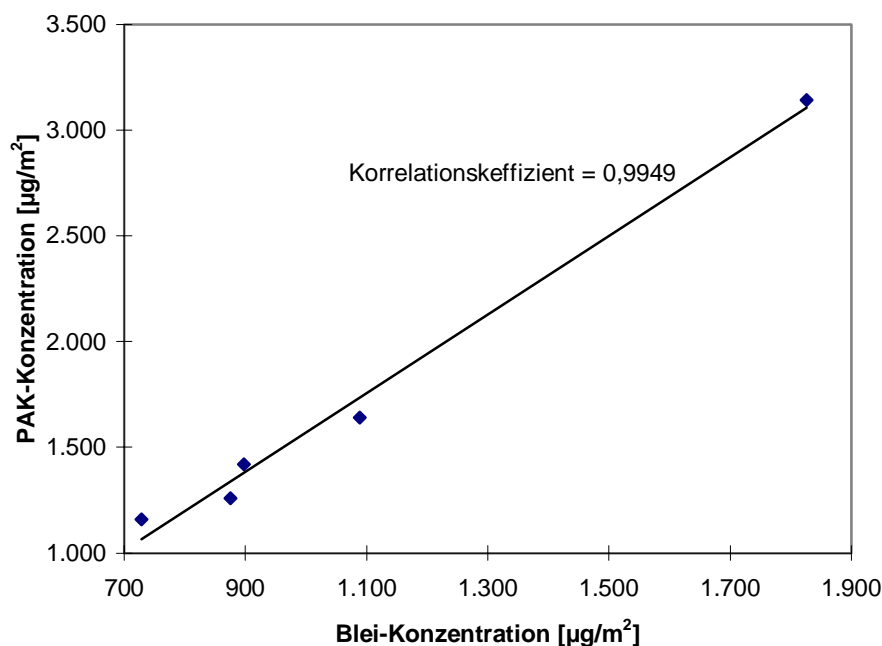


Abbildung 55: Korrelation der Blei und PAK-Konzentrationen

Tabelle 21: PAK- und Schwermetall-Konzentrationen [$\mu\text{g}/\text{m}^2$] in Abhängigkeit der Entfernung zum Brandherd

Entfernung zum Brandherd	70 m	80 m	100 m	120 m	140 m
Blei [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	1.827	1.089	876	729	898
PAK [$\mu\text{g}/\text{m}^2$]	3.140	1.640	1.260	1.160	1.420

In der folgenden Tabelle 22 sind die nach der oben dargestellten Methode ermittelten Korrelationskoeffizienten enthalten.

Tabelle 22 : Korrelationskoeffizienten der Schwermetalle mit den Organika

Ford Versuchsbrand	PAK	PCDD	PCDF
Kupfer	0,9361	0,9804	0,9239
Blei	0,9949	0,9817	0,9227
Eisen	0,5044	0,5694	0,3515
U-Bahn Versuchsbrand	PAK	PCDD	PCDF
Kupfer	0,1520	0,7982	0,8276
Blei	0,1252	0,8306	0,7893
Eisen	0,6251	0,1042	0,4637
Cadmium	0,2339	0,8077	0,8815

Anhand der Werte aus Tabelle 22 ist ersichtlich, daß sich bei dem Ford Versuchsbrand das Ausbreitungsverhalten von Kupfer und Blei mit denen der PAK und PCDD/F gut miteinander korrelieren lassen. Der beste Wert beträgt 0,9949 für die Korrelation von Blei mit den PAK. Im allgemeinen wurden für Blei etwas höhere Korrelationskoeffizienten gefunden als für Kupfer. Beim U-Bahn Versuchsbrand wurde die aus den Abbildungen 52 bis 54 ersichtliche geringere Übereinstimmung der Konzentrationsverläufe der untersuchten Schwermetallen mit den PAK und PCDD/F auch durch die schlechteren Korrelationskoeffizienten belegt. Der beste Korrelationskoeffizient wurde hier mit 0,8815 für Cadmium und die PCDF ermittelt.

Wichmann (1999) stellte bei der Untersuchung von zwei weiteren Fahrzeugbränden (Renault Espace und ICE-Waggon), die im Rahmen des o.g. EUREKA Projektes beprobt wurden, Ähnlichkeiten der Ausbreitungsverhalten von Schwermetallen und PCDD/F bzw. PAK fest. Die aus den Versuchsdaten berechneten Korrelationskoeffizienten für die Schwermetalle Blei, Kupfer und Zink sind aus Tabelle 23 widergegeben. Beim Renault Espace wurde im Gegensatz zu den anderen Bränden auch für Zink eine gute Korrelation mit den organischen Schadstoffen gefunden.

Tabelle 23: Korrelationskoeffizienten aus Literaturdaten (Wichmann 1994, 1999)

Renault Versuchsbrand	PAK	PCDD	PCDF
Blei	0,9765	0,9631	0,9531
Zink	0,9656	0,9935	0,9901
ICE Versuchsbrand	PAK	PCDD	PCDF
Blei	-0,1609	0,9801	0,9801
Kupfer	0,8868	0,3509	0,3568

5.4 Realbrände

Aus den hier dargestellten Ergebnissen wird deutlich, daß bei einigen Realbränden unter bestimmten Randbedingungen (gerichtete Luftströmung, begrenzter Brandherd) die Metalle Blei, Kupfer und Zink durchaus dazu geeignet sind, als Indikatoren für das Ausbreitungs- und Niederschlagsverhalten der PCDD/F und PAK zu fungieren. Die Fahrzeugbrände in Verkehrstunnelanlagen sind jedoch nur ein kleiner Teil der jährlich auftretenden Brände. Der Großteil sind Klein- und Mittelbrände in Wohnungen, Büros, Werkstätten etc. Eine Möglichkeit zur Korrelation der Schwermetall- und PAK bzw. PCDD/F-Ausbreitung hätte in diesen Fällen eine noch höhere praktische Relevanz. Im Gegensatz zu den Fahrzeugversuchsbränden mit gerichteter Luftströmung und nur zwei Rauch-Hauptausbreitungsrichtungen sind in diesem Abschnitt die Ergebnisse zweier realer Schadfeuerereignisse mit komplexen Brandrauchbewegungen dargestellt. Bei den beiden Bränden handelte es sich um ein Feuer in einer Wohnung und einer Autowerkstatt. Untersucht wurden die Entstehung bzw. Freisetzung der organischen Schadstoffe PCDD/F, PAK, PASH und die Ausbreitung der Schwermetalle Cadmium, Kobalt, Chrom, Kupfer, Eisen, Molybdän, Nickel, Blei, Antimon und Zink während des Brandes. Die Untersuchung der Proben auf die Schadstoffgruppe der PASH sollte dazu dienen, diese Arbeit neben der Untersuchung des Ausbreitungsverhaltens der Schwermetalle, PAK und PCDD/F um einen zusätzlichen Aspekt zu erweitern. Es geht hierbei darum, Analysendaten über die Entstehung der PASH bei Bränden zu sammeln und mit der einzigen bisher verfügbaren Literaturangabe zu vergleichen (Wobst 1999). Das Spektrum der untersuchten Substanzen wurde im Vergleich zur Literaturangabe von fünf auf sieben erhöht. Hinzugekommen sind die beiden 4 Ring-PASH Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen und Phenanthro[3,4-b]thiophen.

5.4.1 Schwermetall-, PAK-, PCDD/F- und PASH-Konzentrationen

Die Untersuchungsergebnisse der Flächenbelastungen der einzelnen Proben mit Schwermetallen, PAK, PCDD/F und PASH nach den beiden Bränden werden in

diesem Abschnitt schadstoffgruppenweise vorgestellt und diskutiert. Der Vergleich der Ausbreitungsverhalten ist in Abschnitt 5.4.2 enthalten.

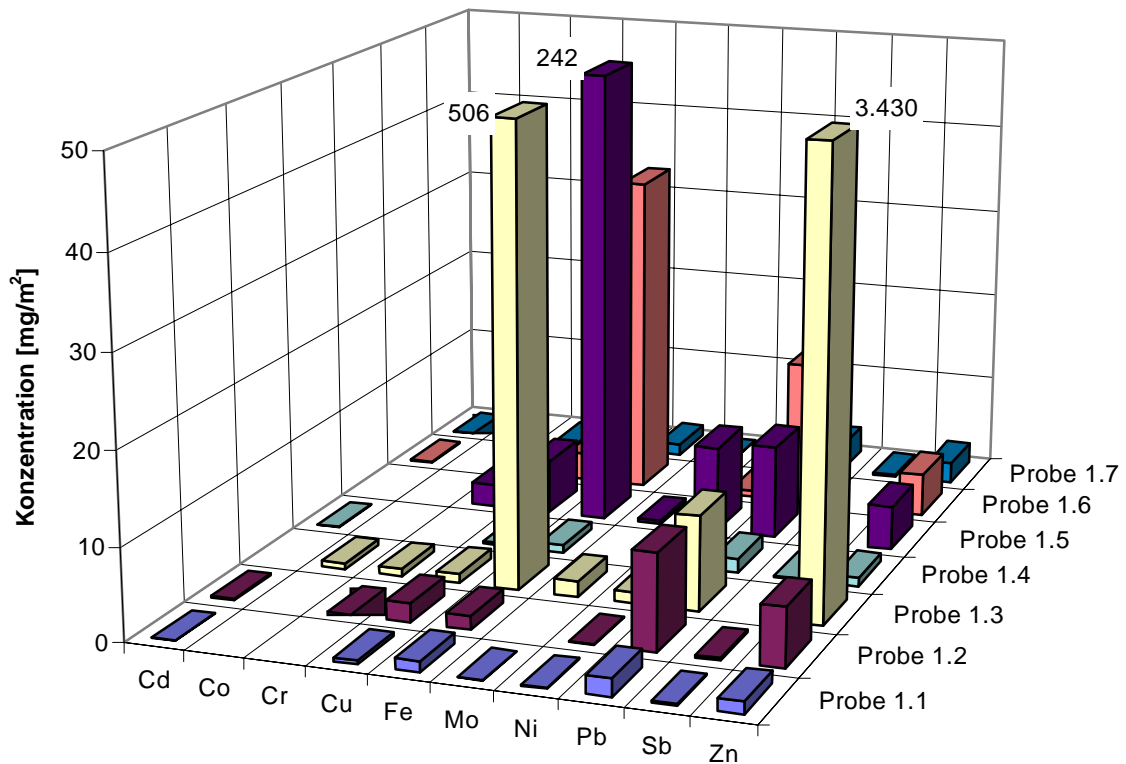


Abbildung 56: Schwermetallkonzentrationen nach dem Wohnungsbrand

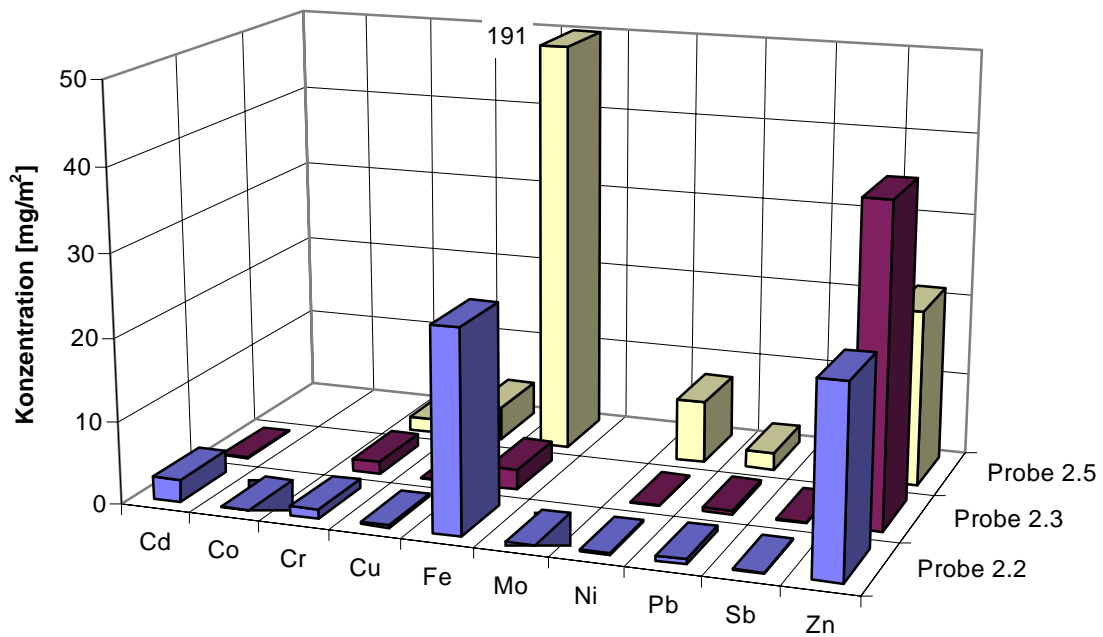


Abbildung 57: Schwermetallkonzentrationen der Wischproben nach dem Werkstattbrand

Es ist aus der Abbildung 56 zu erkennen, daß die Proben 1.3, 1.5 und 1.6 am stärksten mit Schwermetallen belastet waren. Der Grund dafür liegt in der Oberflächenbeschaffenheit der beprobten Stellen und der daraus resultierenden Art der Probennahme. Während bei den Proben 1.3, 1.5, und 1.6 die gesamte Tapete abgetragen wurde, wurden in den übrigen Fällen Wischproben genommen. Die höchsten Metallkonzentrationen wurden für Zink, Eisen und Blei ermittelt. Die Konzentrationen der anderen Schwermetalle waren sehr gering bzw. lagen unterhalb der Nachweisgrenzen. Besonders auffällig war der sehr hohe Zinkwert in Probe 1.3 beim Wohnungsbrand mit 3.430 mg/m^2 . In den übrigen Proben lagen die Zinkkonzentrationen zwischen $0,945$ und $6,35 \text{ mg/m}^2$. Für Eisen und Blei wurden Konzentrationen zwischen $0,831$ und $6,35 \text{ mg/m}^2$ bzw. $1,54$ und $16,1 \text{ mg/m}^2$ gefunden. Ebenso wie beim Wohnungsbrand wurden auch beim Brand in der Werkstatt die höchsten Schwermetallgehalte für Zink und Eisen mit Konzentrationen zwischen $21,4$ und $38,5 \text{ mg/m}^2$, sowie zwischen $2,48$ und 191 mg/m^2 nachgewiesen (Abbildung 57).

Beim Wohnungsbrand wurden die PAK-Leitsubstanzen in allen Proben nachgewiesen. Auffallend ist die hohe Schwankungsbreite der Summenwerte der EPA-PAK in einem Bereich von 102 bis $2.320 \text{ } \mu\text{g/m}^2$ (s. Anhang: Tabelle A59). Die Proben 1.3 und 1.5 enthielten die höchsten Konzentrationen. Aufgrund von Störungen bei der Messung konnten die Konzentrationen von Phenanthren und Anthracen bzw. Benzo(a)anthracen und Chrysen in Probe 1.1 nur summarisch bestimmt werden.

Die PAK-Muster der einzelnen Proben sind sich gruppenweise ähnlich. Die Proben 1.3 bis 1.7 und die Proben 1.1 und 1.2 wiesen besonders gut übereinstimmende Verteilungsmuster auf. In den Proben 1.3 bis 1.7 wurden die höchsten Gehalte für Phenanthren mit Konzentrationen zwischen $21,6$ und $742 \text{ } \mu\text{g/m}^2$ ermittelt (Abbildung 58). Ähnliche PAK-Verteilungsmuster wurden auch bei der Untersuchung von anderen Realbränden (Wobst 1999, Wichmann 1995, Zelinski 1995), sowie bei den Versuchen in der Laborverbrennungsapparatur (siehe Abbildung 25) ermittelt. Im Gegensatz zu den Proben 1.3 bis 1.7 wurden in den Proben 1.1 und 1.2 für die schwerer flüchtigen PAK, insbesondere Benzoperylen mit 162 bzw. $68,3 \text{ } \mu\text{g/m}^2$,

höhere Gehalte gefunden. Ebenso wie bei den Schwermetallen waren die hohen Gehalte an PAK und PCDD/F (Abbildung 60) in den Proben 1.3, 1.5 und 1.6 wahrscheinlich auf die Probenahmetechnik zurückzuführen.

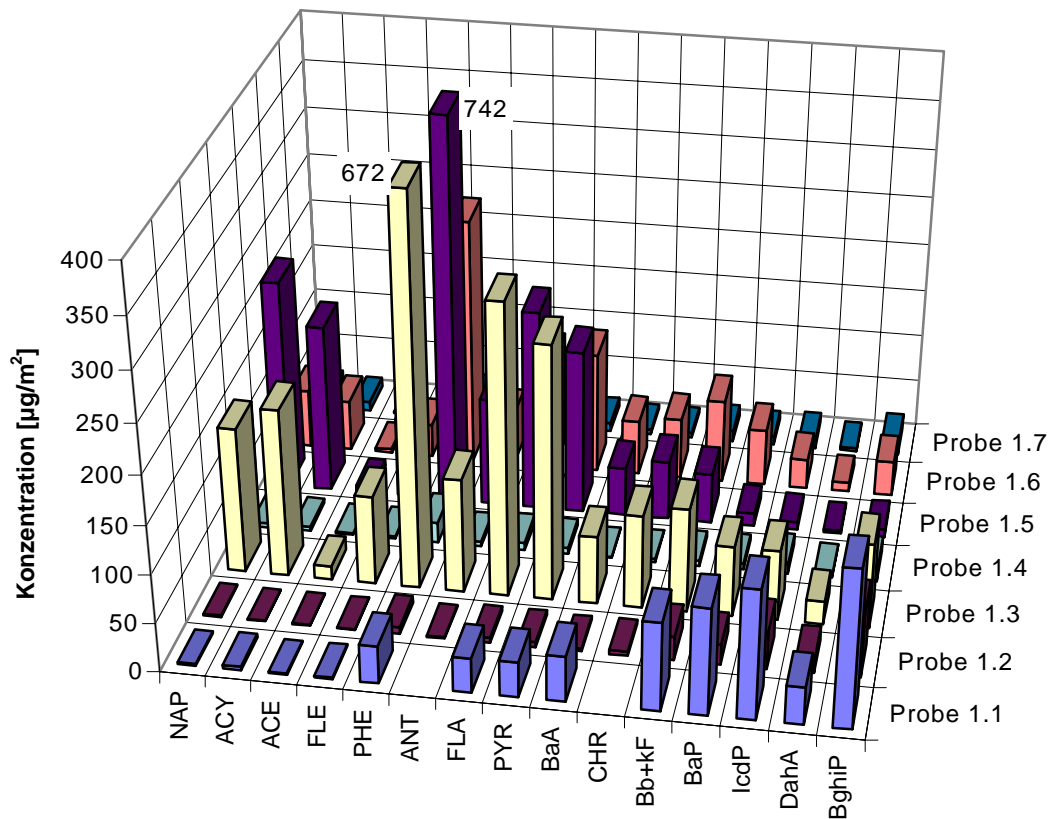


Abbildung 58: PAK-Substanzmuster der Proben vom Wohnungsbrand

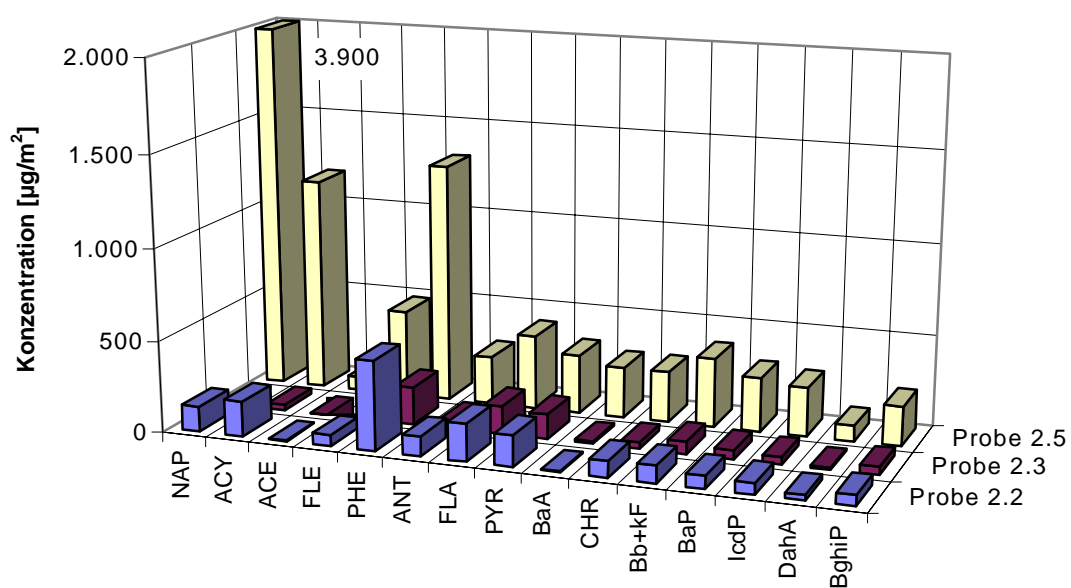


Abbildung 59: PAK-Substanzmuster der Proben vom Werkstattbrand

Ebenso wie beim Wohnungsbrand wurden beim Brand in der Werkstatt in allen Proben die PAK-Leitsubstanzen nachgewiesen (Abbildung 59). Die Summengehalte der Wischproben lagen zwischen 854 und 9.720 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ (s. Anhang Tabelle A64). Die PAK-Summengehalte waren somit aufgrund der wahrscheinlich höheren Brandlast um einen Faktor 15-30 höher als die beim Wohnungsbrand gefundenen. Die Belastung war in Probe 2.5 am höchsten. Die Substanzmuster der einzelnen Proben waren sich ähnlich. Auffallend war der hohe Naphthalin-Wert in Probe 2.5 im Vergleich zu den anderen Proben. Die höchsten Gehalte wurden für Phenanthren, Fluoranthren und bei Probe 5 zusätzlich für Naphthalin und Acenaphthylen erhalten. Im Gegensatz zu dem hier untersuchten Wohnungsbrand war bei dem Werkstattbrand die Übereinstimmung mit den Literaturdaten (Wobst 1999, Wichmann 1995, Zelinski 1995) etwas geringer.

Alle Proben von den Realbränden enthielten polychlorierte Dibenzop-dioxine und Dibenzofurane (Abbildung 60 und 61). Die Summenwerte (s. Anhang Tabelle A58) lagen in einem Bereich von 327 bis 10.900 ng/m^2 , aus der weiten Spanne wird ersichtlich, daß die Belastung der Proben mit PCDD/F recht unterschiedlich war. Beim Wohnungsbrand waren die Konzentrationen der PCDD um Faktor 14 bis 74 höher als die der PCDF. Diese Beobachtung weicht von den Ergebnissen ab, die bei den Fahrzeugbränden erhalten wurden (Wichmann 1995). Die I-TEQ Werte lagen beim Wohnungsbrand zwischen 1,33 bis 50,5 $\text{ng I-TEQ}/\text{m}^2$ (s. Anhang Tabelle A57).

Beim Vergleich der PCDD/F-Homologenverteilungsmuster fällt auf, daß im Fall des Wohnungsbrandes bei allen Proben die Konzentrationen der Dioxine vom PeCDD zum OcCDD stark zunahmen. Die TeCDD konnten nur in Probe 1.1 nachgewiesen werden. Die höchsten Gehalte an HpCDD und OcCDD wurden in den Proben 1.1 und 1.5 gefunden. Bei den Furanen wurden im Gegensatz zu den Dioxinen bei fast allen Proben geringe Mengen der TeCDF nachgewiesen. Weiterhin war bei den PCDF kein Anstieg der Konzentrationen zu den höherchlorierten PCDF zu erkennen. Die Homologenverteilungsmuster der PCDD/F bei den einzelnen Proben stimmen gut miteinander überein.

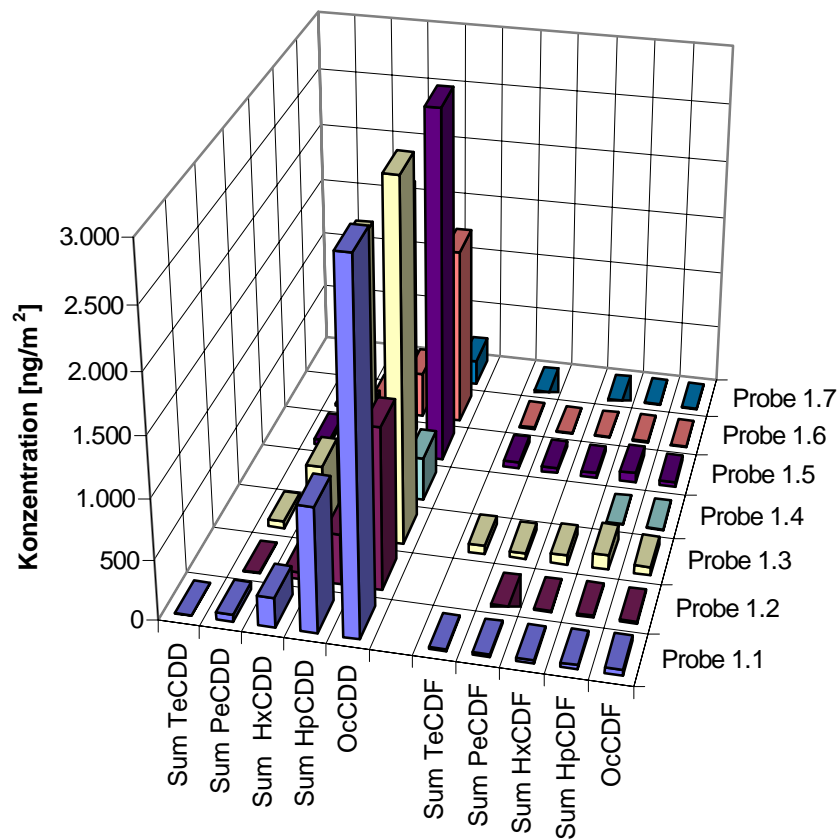


Abbildung 60: PCDD/F-Homologenverteilungsmuster der Proben vom Wohnungsbrand

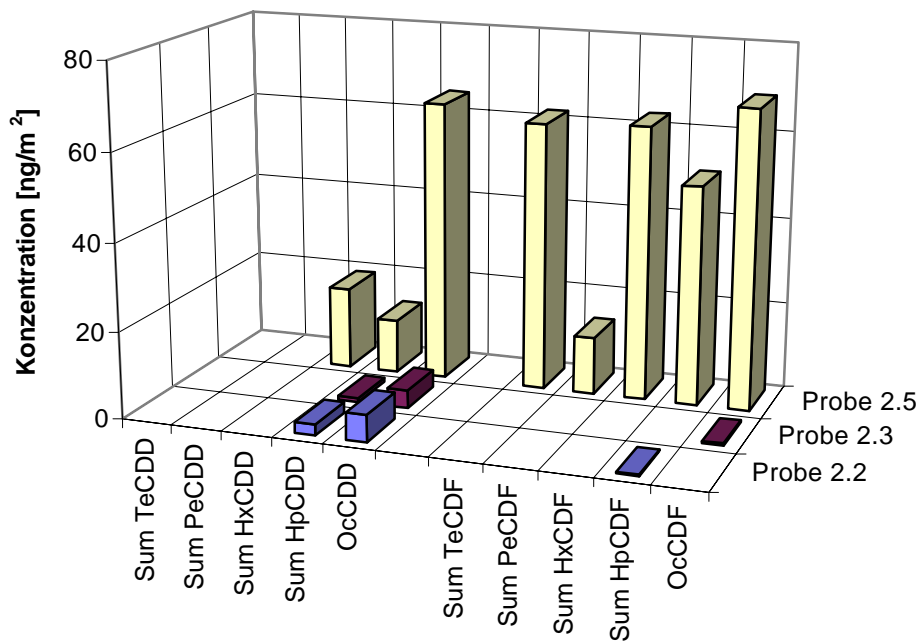


Abbildung 61: PCDD/F-Homologenverteilungsmuster der Proben vom Werkstattbrand

Beim Werkstattbrand konnten mit Ausnahme von Probe 2.5 nur HpCDD/F und OcCDD/F nachgewiesen werden. Die Probe 2.5 enthielt alle PCDF-Kongenere und die HxCDD-OcCDD. Die Summenwerte in den Wischproben lagen zwischen 5,47 und 353 ng/m² (s. Anhang Tabelle A63). Für die I-TEQ-Werte wurden Konzentrationen von 0,0135 bis 0,602 ng I-TEQ/m² (s. Anhang Tabelle A62) ermittelt. Die Konzentrationen der verschiedenen PCDD-Kongenere bei Probe 2.5 waren mit Ausnahme des PeCDD fast gleich. Die PCDD/PCDF-Verteilung sowie das Homologenverteilungsmuster von Probe 2.5 unterschied sich sehr stark von dem der Wohnungsbrandproben.

Das PASH-Substanzmuster der Proben beim Wohnungsbrand war sehr uneinheitlich (Abbildung 62). Phenanthro[3,4-b]thiophen konnte in keiner Probe nachgewiesen werden, desweiteren wurden nur in Probe 1.1 geringe Gehalte an Benzo-phenanthro[2,1-d]thiophen gefunden. Die höchsten Konzentrationen wurden für die nicht chromatographisch getrennten PASH Dibenzothiophen und Naphtho[1,2-b]thiophen sowie für Benzo[b]naphtho-[2,1-d]thiophen gefunden. Die Konzentrationen der PASH (Summe der Konzentration von sieben Substanzen) lagen um Faktor 20 bis 100 niedriger als die der PAK (Summe der Konzentration von 16 Substanzen). Auffallend war der besonders hohe Gehalt von 15,6 µg/m² an Benzonaphtho[2,1-d]thiophen in Probe 1.5. Wie bei den PAK waren auch bei den PASH die höchsten Konzentrationen in den Proben 1.3 und 1.5 zu finden.

Beim Brand in der Werkstatt wurden in allen Proben die untersuchten PASH nachgewiesen (Abbildung 63). Die höchsten Gehalte wurden für Benzothiophen, Dibenzothiophen und Naphtho[1,2-b]thiophen gefunden. Besonders auffallend war die hohe Konzentration von Benzothiophen in Probe 2.5. Im Vergleich zu den PAK waren die Konzentrationen der PASH um Faktor 10 bis 100 niedriger. Wie bei den PAK waren auch bei den PASH die höchsten Konzentrationen der Wischproben in Probe 5 zu finden.

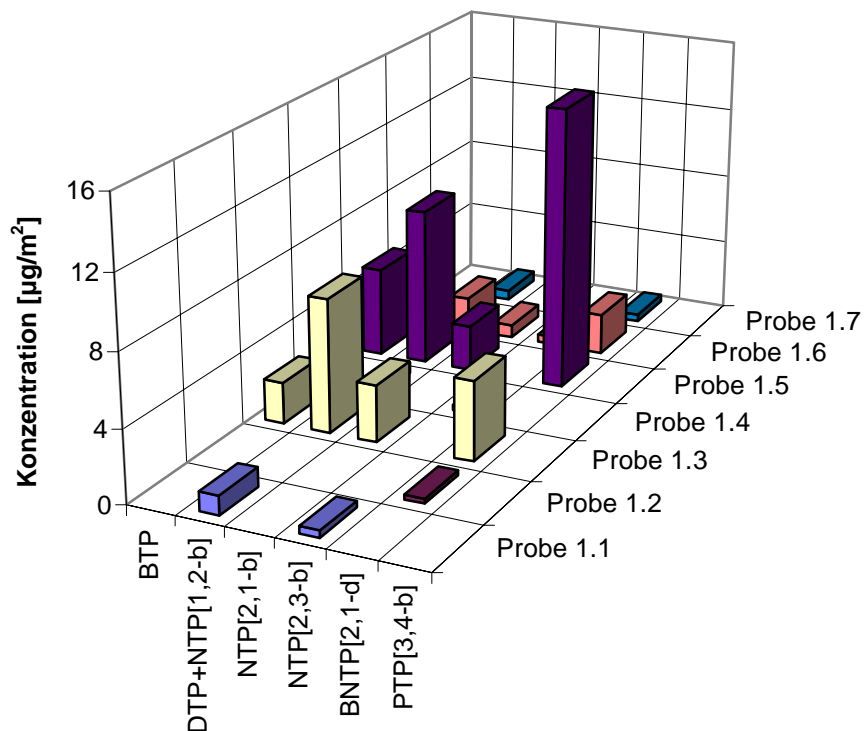


Abbildung 62: PASH-Substanzmuster der Proben vom Wohnungsbrand

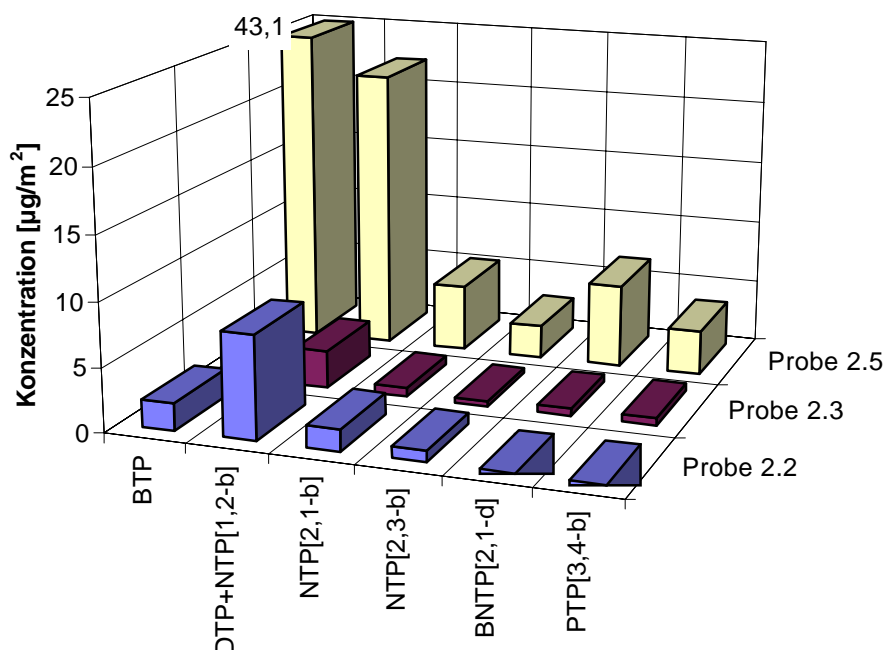


Abbildung 63: PASH-Substanzmuster der Proben vom Werkstattbrand

Die Konzentrationen der untersuchten Zwei und Dreiring-PASH bei den beprobten Bränden lagen im Konzentrationsbereich von nicht nachweisbar bis $16,3 \mu\text{g}/\text{m}^2$ beim Wohnungsbrand und von $4,62$ bis $73,2 \mu\text{g}/\text{m}^2$ beim Werkstattbrand. Die Konzentrationen der PASH waren somit beim Werkstattbrand im allgemeinen etwas

höher als die beim Wohnungsbrand. Es wurden nur die Zwei- und Dreiring-PASH aufsummiert, um einen Vergleich mit vorhandenen Literaturdaten zu ermöglichen. Die bei der Untersuchung von zwei Wohnungsbränden gefundenen Summenwerte der PASH lagen mit 1,7 bis 465 $\mu\text{g}/\text{m}^2$ in der gleichen Größenordnung, wie bei den in dieser Arbeit untersuchten Gebäudebränden (Wobst 1999). Die Substanzmuster der PASH bei den beiden untersuchten Gebäudebränden hingegen waren unterschiedlich und nicht mit der Literatur vergleichbar.

5.4.2 Bewertung der Belastung mit PAK, PCDD/F, PASH und Schwermetallen

Die Untersuchung der Schadstoffbelastung von Oberflächen beinhaltet eine Bewertung der gefundenen Analysen anhand von Grenzwerten, Richtlinien etc. soweit vorhanden. Die Belastung mit PAK kann anhand von inoffiziellen Sanierungszielen beurteilt werden. Das Sanierungsziel von 100 μg EPA-PAK/ m^2 (VdS 2357 1998) wurde bei allen untersuchten Flächen um das 10 bis 100fache überschritten. Diese Werte sind mit Literaturangaben vergleichbar. Bei der Untersuchung von Wohnungsbränden wurden für die PAK 9 bis 59fache Überschreitungen des Sanierungszielwertes gefunden (Wobst 1999).

Bei Wohnungs- bzw. Werkstättenbränden sind für die PCDD/F-Belastungen von < 200 ng/I-TEQ/ m^2 zu erwarten (vfdb 10/03). Die ermittelten PCDD/F-Konzentrationen lagen bei den beiden untersuchten Bränden unterhalb dieses Erwartungswertes. Der Sanierungszielwert für Wohnungs- und Büroräume liegt bei < 10 ng TEQ/ m^2 (Engler 1990). Dieser Wert wurde beim Brand in der Wohnung bei 4 von 7 Proben bis um Faktor 5 überschritten. Für Arbeits- und Produktionsräumen liegt der Sanierungszielwert bei < 50 ng TEQ/ m^2 (VdS 2357 1998). Im Gegensatz zum Wohnungsbrand wurden im Fall des Werkstattbrandes nur Werte unterhalb dieses Richtwertes gefunden. Aufgrund der gefundenen Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, daß im Gegensatz zu kleineren Zimmer- und Wohnungsteil-Bränden (Wobst 1999) die Entstehung der PCDD/F bei Bränden in der hier vorgestellten Größenordnung durchaus kritisch zu betrachten ist.

Für die PASH sind bisher keine Sanierungsziele zu Gefahrenabschätzung vorhanden. Aufgrund ihrer mit den PAK vergleichbaren toxikologischen Wirkungen (Jacob 1990), sollte von einem ähnlichen Sanierungsziel ausgegangen werden. Aufgrund der geringen Konzentrationen der PASH im Gegensatz zu den PAK ist hier nur ein geringes Gefährdungspotential vorhanden. Zu beachten ist aber, daß sich die Gesamtkonzentrationen der PASH nur aus sieben Einzelsubstanzen zusammensetzen während bei den PAK 16 Substanzen berücksichtigt werden.

Im Gegensatz zu den PAK und PCDD/F sind für die Schwermetalle ebenso wie für die PASH keine Sanierungsziele zur Gefährdungsabschätzung in der Literatur vorhanden. Aus den Ergebnissen ist aber ersichtlich, daß bei Realbränden in beträchtlichen Mengen [mg/m^2] toxische Schwermetalle bzw. deren Verbindungen freigesetzt werden können. Aufgrund der gefundenen Ergebnissen ist bei der Untersuchung von Realbränden zur Gefährdungsabschätzung eine Betrachtung der Belastung mit organischen Schadstoffen und Schwermetalle sicherlich sinnvoll. Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Kontamination mit PAK und Schwermetallen, bei den untersuchten Bränden die größte Gefahr für Mensch und Umwelt darstellt. Diese Aussage steht im Einklang mit der Literatur (Wobst 1999).

5.4.2 Ausbreitungsverhalten der Schwermetalle, PCDD/F und PAK bei Realbränden

In diesem Abschnitt steht wieder das Ausbreitungsverhalten der Schwermetalle, PCDD/F und PAK im Blickpunkt. Es wurde untersucht, in wieweit die bei den Fahrzeugbränden gefundenen Ergebnisse auch auf Wohnungsbrände übertragen werden können. Es wurden nur die Ergebnisse vom Wohnungsbrand herangezogen, weil die Probenanzahl beim Werkstattbrand für die Betrachtung nicht ausreichend war. In den Diagrammen sind die Proben mit zunehmender Entfernung vom Brandherd von links nach rechts geordnet.

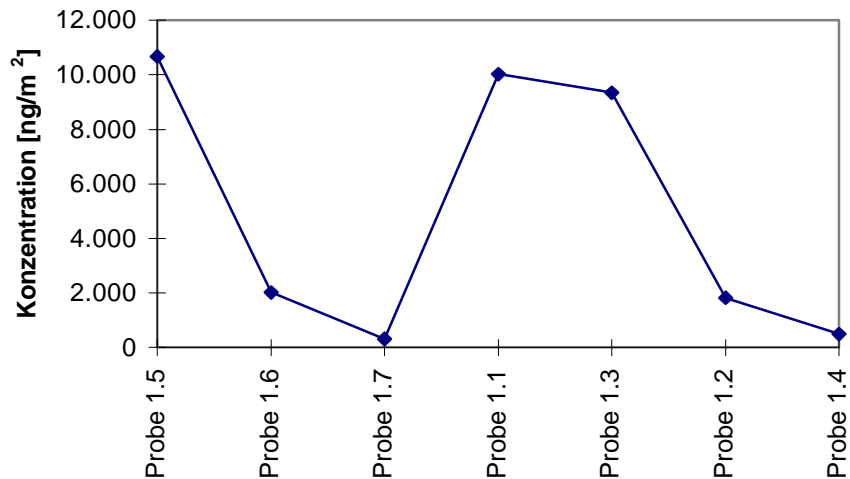


Abbildung 64: PCDD-Verteilung beim Wohnungsbrand

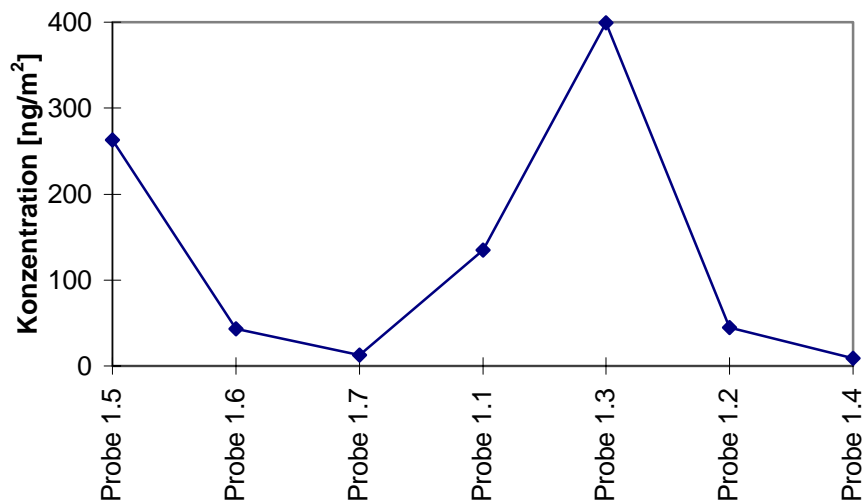


Abbildung 65: PCDF-Verteilung beim Wohnungsbrand

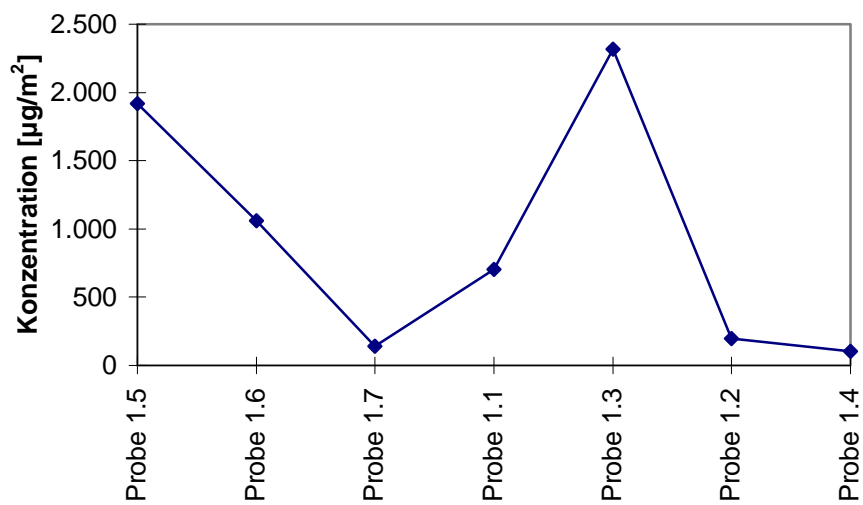


Abbildung 66: PAK-Verteilung beim Wohnungsbrand

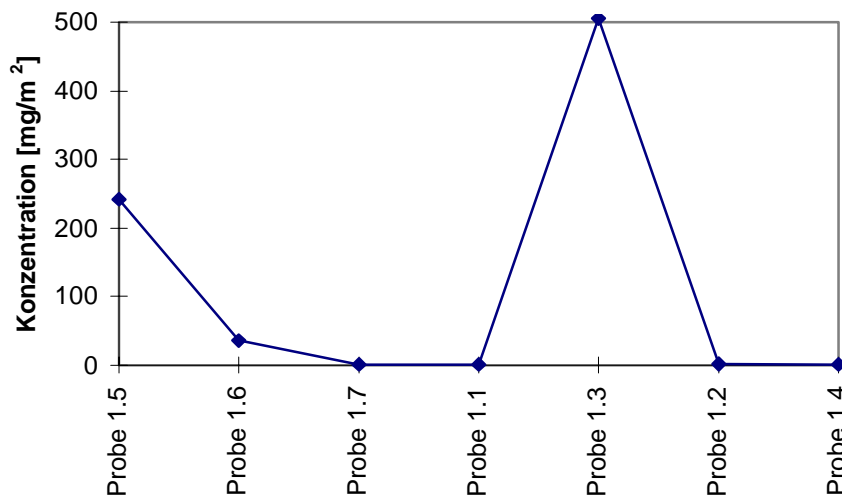


Abbildung 67: Ausbreitungsverhalten von Eisen beim Wohnungsbrand

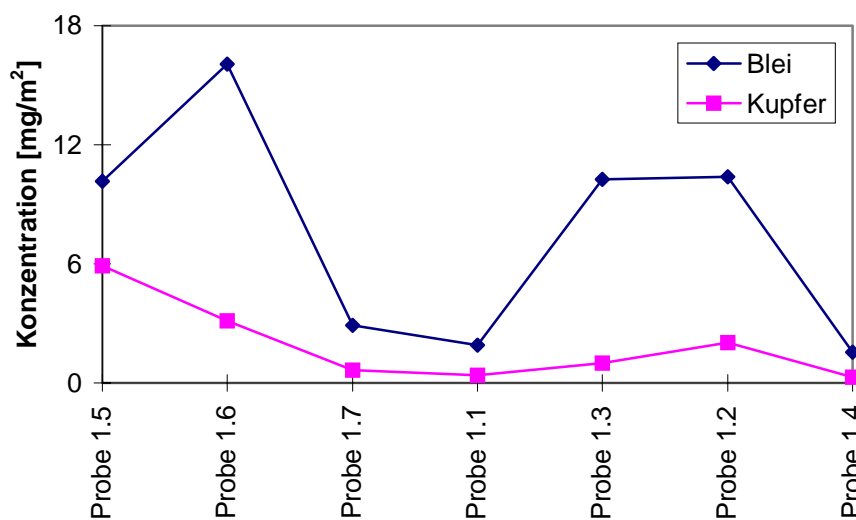


Abbildung 68: Ausbreitungsverhalten von Blei und Kupfer beim Wohnungsbrand

Aus den Abbildungen 64 bis 66 ist ersichtlich, daß der Konzentrationsverlauf der PCDD, PCDF und PAK gewisse Ähnlichkeiten aufweist. Der Konzentrationsverlauf der einzelnen Schwermetalle war hingegen sehr unterschiedlich (Abbildung 67 und 68). Beim Vergleich der Konzentrationsverläufe von den Summenwerte der organischen Schadstoffen (PCDD/F und PAK) mit denen der Schwermetalle fiel auf, daß nur Eisen einen vergleichbaren Verlauf mit den PCDF und PAK zeigte. Für die Korrelationskoeffizienten Eisen/PCDF und Eisen/PAK wurden Werte von 0,9500 bzw. 0,9094 ermittelt (Tabelle 25). Der Konzentrationsverlauf der PCDD hingegen konnte mit keinem der untersuchten Schwermetalle zufriedenstellend korreliert werden. Im Gegensatz zu den Fahrzeugversuchsbränden waren bei diesem Realbrand keine übereinstimmenden Konzentrationsverläufe der Elemente Kupfer

und Blei mit denen der PCDD/F und PAK erkennbar. Dies wird anhand der niedrigen Korrelationskoeffizienten verdeutlicht. Eisen zählt im Gegensatz zu Blei und Kupfer nicht zu der Gruppe Schwermetalle, die während ihrer Freisetzung ebenso wie die PCDD/F und PAK Verdampfungs-Kondensations-Prozesse durchlaufen. Bei den Laborverbrennungsversuchen, den Fahrzeugversuchsbränden und den Literaturdaten (Wichmann 1999) konnten keine Übereinstimmungen zwischen beim Ausbreitungsverhalten von Eisen und den untersuchten organischen Schadstoffengefunden werden. Es ist deshalb zu vermuten, daß es sich um eine zufällige Koinzidenz der Ausbreitungsmuster von Eisen und PCDF bzw. PAK handelt.

Tabelle 24: Korrelationskoeffizienten der Schwermetalle mit den PCDD/F und PAK bei dem Wohnungsbrand

	PCDD	PCDF	PAK
Kupfer	0,3489	0,2807	0,4990
Blei	0,0815	0,2716	0,5137
Eisen	0,6252	0,9500	0,9094
Molybdän*	0,3490	0,8845	0,8153

* Molybdän wurde nur in 4 der 7 Proben nachgewiesen

Die Gründe für die schlechte Übereinstimmung des Ausbreitungsverhaltens sind wahrscheinlich in den komplexen Brandbedingungen bei Gebäudebränden zu suchen. Bei den Fahrzeugbränden war zum einen der Brandherd klar begrenzt, zum anderen herrschte über die gesamte Versuchsdauer eine gleichgerichtete Luftströmung.

Eine allgemeine Verwendung von Schwermetallen als Indikatoren für das Ausbreitungs- und Niederschlagsverhalten der PCDD/F und PAK bei Realbränden ist nicht möglich. Bei den Laborversuchen konnten ebenso wie bei der Untersuchung des Wohnungsbrandes mit einer Ausnahme keine Übereinstimmung der Ausbreitungsverhalten festgestellt werden. Anhand der erhaltenen Ergebnisse scheint die Abschätzung der Flächenbelastung mit organischen Schadstoffen über Ermittlung der die Konzentrationen mit ausgewählten Schwermetallen nur unter

bestimmten Bedingungen (begrenzter Brandherd, gerichtete Luftströmung und gute Rauchgasdurchmischung) durchführbar. Denkbare reale Szenarien wären hier z. B. Fahrzeugbränden in Verkehrstunnelanlagen oder begrenzte Brände in großen Kaufhäusern oder Hochhäusern mit Fahrstuhl- und Kabelschächten, Gängen und Treppenhäusern, in denen der Brandrauch in gerichteter Strömung größere Distanzen zurücklegt und großflächig Kontaminationen verursacht (z. B. Flughafenbrand in Düsseldorf 1996).

6. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, in Orientierung an realen Brandunfällen das Ausbreitungsverhalten von Schwermetallen und organischen Schadstoffen zu untersuchen. Dazu wurden in Laborversuchen unter definierten Verbrennungsbedingungen die Einflüsse verschiedener Parameter auf den Transport der Schwermetalle und auf die Bildungscharakteristika und die Verteilung der Leitschadstoffgruppen PAK und PCDD/F untersucht. Die Ergebnisse aus den Laborversuchen wurden mit Analysendaten von zwei Fahrzeugversuchsbränden und zwei Realbränden verglichen.

Mit Hilfe der Laborversuche ist eine Beurteilung der Auswirkung von Variationen der Parameter Temperatur, Art der Verbrennungsatmosphäre und Art des Brandgutes auf die Verflüchtigung der Schwermetalle Blei, Cadmium, Eisen, Kupfer, Molybdän und Zink möglich. Die Versuche wurden bei 600 und 800 °C in Luft und Stickstoffatmosphäre teilweise unter Zudosieren von HCl durchgeführt. Als Brandgut wurden zwei Gemische mit unterschiedlicher Zusammensetzung (Brandgut I: 50 % Quarz-, 25 % Cellulose und 25 % Polyethylenpulver; Brandgut II: 50 % Quarz- und 50 % Polystyrolpulver) eingesetzt. In Luft- und Stickstoffatmosphäre werden nur die Austragsraten von Cadmium durch die Brandgutart und die Temperaturerhöhung beeinflusst. Der Zusatz von HCl-Gas führte zu einer Erhöhung der Flüchtigkeit aller untersuchten Schwermetalle. Der Einfluß des HCl-Gases auf die Flüchtigkeit war höher als der des Brandguts und der Temperatur.

Weiterhin wurde untersucht inwieweit der Zusatz von Kupfer(II)oxid und Schwermetallgemisch zum Brandgut, die Versuchsdauer und der Volumenstrom der Verbrennungsgase die Bildung und Verteilung der PAK und PCDD/F beeinflussen. Diese Versuche wurden bei 600 °C in Luft/HCl Atmosphäre durchgeführt. Die Gesamtkonzentration der EPA-PAK lagen bei der Verbrennung ohne Schwermetallzusatz bei 15.200 mg/kg PS. Die höchsten Gehalte wurde mit 6.170 mg/kg PS für Phenanthren und 5.280 mg/kg PS für Naphthalin gefunden. Der Zusatz von Kupfer(II)oxid und Schwermetalloxidgemisch führte bei den EPA-PAK zu einer Verringerung der Konzentrationen um Faktor 5-10.

Die PCDD/F-Konzentration lag ohne Schwermetallzusatz bei 4.290 ng/kg PS. Es wurden unter allen untersuchten Verbrennungsbedingungen hauptsächlich die hepta- und octachlorierten Dibenzofurane nachgewiesen. Im Vergleich zu den PAK führte der Zusatz von Kupfer(II)oxid und Schwermetalloxidgemisch bei den PCDD/F zu einer Erhöhung der PCDD/F-Konzentrationen um den Faktor 7-14, wobei die Bildung der höherchlorierten PCDD/F durch die Schwermetalle stärker beeinflusst, d.h. verstärkt wurde. Der Einfluß der Versuchsdauer und des Volumenstroms auf die PAK- und PCDD/F-Bildung war gering. Die unterschiedlichen Verbrennungsbedingungen hatten insgesamt nur einen geringen Einfluß auf die Homologen- und Isomerenmuster der PCDD/F, wobei die Homologenmuster stärker variierten als die Isomerenmuster. Das Ausbreitungsverhalten der PAK und PCDF wurde durch den Zusatz von Kupfer(II)oxid und Schwermetalloxidgemisch unterschiedlich beeinflusst. Für die meisten PAK war eine Steigerung der Flüchtigkeit festzustellen. Bei den PCDF führte der Zusatz von Kupfer(II)oxid ebenfalls zu einer leichten Erhöhung der Flüchtigkeit. Der Zusatz der Schwermetalloxidmischung bewirkte hingegen eine starke Verringerung der Flüchtigkeit.

Bei den Fahrzeugbränden wurden die höchsten Schwermetallgehalte für Zink mit 724 mg/m² beim U-Bahn- und 66,6 mg/m² beim Pkw-Versuchsbrand gefunden. Die Konzentrationen von Eisen, Blei und Kupfer lagen beim Pkw in einem Bereich von 0,253 mg/m² bis 4,01 mg/m². Beim U-Bahn Versuchsbrand wurden Gehalte von 2,58 mg/m² bis 25,0 mg/m² gefunden.

Bei der Untersuchung der Gebäudebrände wurden für Eisen und Zink die höchsten Konzentrationen gefunden. Die Werte lagen für Eisen zwischen 1,14 und 506 mg/m² und für Zink zwischen 0,94 und 3.430 mg/m². Für die Flächenbelastungen mit PAK (EPA) wurden Werte von 140 bis 9.720 µg/m² ermittelt. Die Konzentrationen der PCDD/F lagen in einem Bereich von 5,55 bis 11.000 ng/m². Die Summenwerte der PASH waren um einen Faktor 10 bis 100 niedriger als die der PAK. Am problematischsten für Mensch und Umwelt sind die Kontaminationen mit PAK und Schwermetallen bei den untersuchten Gebäudebränden zu bewerten.

7. Literaturverzeichnis

Baek S.O., Field R.A., Goldstone M.E., Kirk P.W., Lester J.N., Perry R.A. (1991): A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbon: sources, fate and behaviour, *Water Air Soil Pollut.* **60**, 279-300.

Ballschmiter K, Bacher R. (1996): Dioxine, 1. Aufl., VCH-Verl., Weinheim, New York.

Ballschmiter K. (1991): Chemie und Vorkommen der halogenierten Dioxine und Furane, *Nach. Chem. Tech. Lab.* **39**, 988-1000.

Ballschmiter K. (1985): Entstehung der Polychlordibenzodioxine (PCDD) und -furane (PCDF) bei der Müllverbrennung und anderen Verbrennungsprozessen, FGU Berlin e.V. (Hrsg.), *Abfallwirtschaft in Forschung und Praxis Bd. 14 Dioxine*, E. Schmidt Verl., Berlin, 33-58.

Barin I. (1989): Thermodynamical data of pure substances, VCH Verl., Weinheim.

Brammer F., Bahadir M., Collins H.J., Hanert H., Koch E. (Hrsg.) (1997): Rückbau von Siedlungsabfalldeponien, Teubner Verlag, Stuttgart, 135.

Becker G.W., Braun D. (1996): *Kunststoff Handbuch Polystyrol (4)*, Carl Hanser Verl., München, 717-723.

Buser H.R. (1979): Formation of chlorinated dibenzofurans (PCDF) and dibenzo-p-dioxins (PCDD) from the pyrolysis of chlorobenzenes, *Chemosphere* **8**, 415-424.

Cains P.W., Mc Causland L.J., Fernandes A.R., Dyke P. (1997): Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans formation in incineration: effects of fly ash and carbon source, *Environ. Sci Technol.* **31**, 776-785.

Chang M.B., Huang T.F. (1999): Dioxin contents in fly ash from large-scale msw incinerators in taiwan, *Chemosphere* **39**, 2671-2680.

Chen C.-N., Yang W.-F. (1998): Metal volatility during plastic combustion, *J. Environ. Sci. Health* **A33**, 783-799.

Chiang K.-Y., Wang K.-S., Lin F.-L. (1997): The effect of inorganic chloride on the partitioning and speciation of heavy metals during a simulated municipal solid waste incineration process, *Toxicol. Environ. Chem.* **64**, 109-126.

Cohen Y., Aizenshat Z. (1993): Isothermal fluidized-bed studies on the kinetics and pyroproducts of linear and branched poly(p-phenylene sulfide) and proposed mechanisms, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **27**, 131-143.

Cole J.A., Bittner J.D., Longwell J.P., Howard J.B. (1984): Formation mechanisms of aromatic compounds in aliphatic flames, *Comb. Flame* **56**, 51-70.

Dickson L.C., Lenoir D., Hutzinger O. (1992): Quantitative comparison of de novo and precursor formation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and furans under simulated municipal solid waste incinerator postcombustion conditions, *Environ. Sci. Technol* **26**, 1822-1828.

Drysdale D. (1985): *An Introduction to Fire Dynamics*, J.Wiley & Sons Ltd., Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore publication, 14.

Elschenbroich Ch., Salzer A. (1986): *Organometallchemie*, 1.Aufl., Teubner Verl., Stuttgart, 432.

Engler A., Pieler J., Einbrodt H.J. (1990): Gefährdungsabschätzung von Brandgasen und Brandrückständen unter humantoxischen Gesichtspunkten, *Wissenschaft und Umwelt* **4**, 191-204.

EPA, United States Environmental Protection Agency (1990): EPA-Testmethode: Tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS, Method 1613, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati Ohio.

EPA, United States Environmental Protection Agency (1982): EPA-Testmethode: Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, Method 610, Environmental Monitoring and Support Laboratory, Cincinnati Ohio.

Falbe J., Regitz M. (Hrsg.) (1996): *Römpp Chemie Lexikon*, 10. Auflage, Thieme Verl., Stuttgart.

Fellenberg G. (1990): *Chemie der Umweltbelastungen*, Teubner Verl., Stuttgart, 163ff.

Fiedler H. (1995): Quellen von PCDD/F und Konzentrationen in der Umwelt, *Organohalogen Compounds*, **22**, 7-27.

Fernández M.A., Martinez L., Segarra M., Garcia J.C., Espiell F. (1992): Behaviour of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators, *Environ. Sci. Technol.* **26**, 5, 1040-1047.

Gardiner W.C. (1982): Das Innenleben der Flamme, Spektrum der Wissenschaft **4**, 90-101.

Gesamtverband der Deutschen Versicherungswirtschaft e.V. (Hrsg.) (1998): Richtlinie zur Brandschadensanierung VdS 2357, VdS Schadenverhütung Verl., Köln.

Griffin R.D. (1986): A new theory of dioxin formation in municipal waste combustion, Chemosphere **15**, 1987-1990.

Grimmer G., Jacob J., Naujak K.W. (1989): Profile of the polycyclic aromatic compounds from crude oils, Part 3. Inventory by GCGC/MS – PAH in environmental Materials, Fresenius Z. Anal. Chem. **314**, 29-36.

Grimmer, G. (1985): Vorkommen, Analytik und Bedeutung der PAH als Umweltkarzinogene, Erdöl & Kohle Erdgas Petrochemie Bd **38**, Heft 7, 310-314.

Grimmer G., Jacob J., Schmoldt A., Pool-Zobel B., Raab G. (1989): Die Bedeutung polycyclischer aromatischer Thiophene (Thiaarene) als Umweltcarcinogene, Schlußbericht an das Bundesministerium für Forschung und Technologie, Abschlußdatum 20. Juni 1989.

Heidhard H., Herrmann M. (1987): Abbau, Persistenz, Transport polycyclischer Dibenzodioxine und Dibenzofurane in der Umwelt, VDI Berichte **634**, 303.

Holleman A.F., Wieberg E. (1995): Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Aufl., Walter deGruyter, New York.

Huang H., Buekens A. (1995): On the mechanisms of dioxin formation in combustion processes, Chemosphere **31**, 4099-4117.

Hunsinger H., Kreisz S., Vogg H. (1997): Formation of chlorinated aromatic compounds in the raw gas of waste incineration plants, Chemosphere **34**, 1033-1043.

Jakob A., Stucki S., Struis P. R. W. J. (1996): Complete heavy metal removal from fly ash by heat treatment: influence of chlorides on evaporation rates, Environ. Sci Technol. **30**, 3275-3283.

Kaupp H., Towara J., Mc Lachlan M.S. (1994): Distribution of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in atmospheric particulate matter with respect to particle size, Atmos. Environ. **28**, 585-593.

- Kauppinen E.I., Kappanen T.A. (1990): Mass and trace element size distributions of aerosols emitted by a hospital refuse incinerator, *Atmospher. Envir. Prog.* **8**, 200-206.
- Korte F. (1992): *Lehrbuch der Ökologischen Chemie*, 3. Aufl., Thieme Verl., Stuttgart, 318ff.
- Kurokawa Y., Matsueda T., Nakamura M., Takada S., Fukamachi K. (1996): Characterization of non-ortho coplanar PCBs polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in the atmosphere, *Chemosphere* **32**, 491-500.
- Lange M. (1995): Dioxinquellen-Emissionen, Emissionsminderung und -begrenzung, *Jahrbuch 1995 Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen*, Hrsg: VDI-GVC, VDI Verl., Düsseldorf, 33-67.
- Le Forestier L., Libourel G. (1998): Characterization of flue gas residues from municipal solid waste combustors, *Environ. Sci. Technol.* **32**, 2250-2256.
- Ljung A., Nordin A. (1997): Theoretical feasibility for ecological biomass ash circulation: Chemical equilibrium behavior of nutrient elements and heavy metals during combustion, *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2499-2503.
- Linak W.P., Wendt J.O.L. (1993): Toxic metal emissions from incineration: mechanisms and control, *Prog. Energy Combust. Sci.* **19**, 145-185.
- Lohmann R., Jones K.C. (1998): Dioxins and furans in air and deposition: A review of levels, behaviour and processes, *Sci. Total Environ.* **219**, 53-81.
- Lorenz W., Wichmann H., Bahadir M.(1996): Bilanzierung der Freisetzung von polychlorierten Dibenzo-p-dioxinen und Dibenzofuranen bei Brandunfällen - ein Diskussionsbeitrag, *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* **56**, 49-53.
- Lorenz I., Berstermann H.M., Vogt K. (1990): Erhebung des Vorkommens, der Verwendung und Mengen von Stoffen in der Kunststoffverarbeitung, *Schriftenreihe der Bundesanstalt für Arbeitsschutz, -forschung*, Fb 616. 7-8.
- Martens D., Balta-Brouma K., Brotsack R., Michalke B., Schramel P., Klimm C., Henkelmann B., Oxynos K., Schramm K.-W., Diamadopoulos E., Kettrup A. (1998): Chemical impact of uncontrolled solid waste combustion to the vicinity of the Kouroupitos Ravine, Crete, Greece, *Chemosphere* **36**, 2855-2866.
- Meharg A.A., French M.C. (1995): Heavy metals as markers for assessing environmental pollution from chemical warehouse and plastic fires, *Chemosphere* **30**, 1987-1994.

Merz W., Neu H.J., Kuck M., Winkler K., Gorbach S., Muffler H. (1986): Ein Verfahren zur Erzeugung und analytischen Charakterisierung von Brandgasen, Fresenius Z. Anal.Chem **325**, 449-460.

Morselli L., Zappoli S., Militerno S. (1993): The presence and distribution of heavy metals in municipal solid waste incinerators, Toxicol. Environ. Chem. **37**, 139-145.

Nikolaou K., Masclet P., Mouvier G. (1984): Sources and chemical reactivity of polynuclear aromatic hydrocarbons in the atmosphere - acritical review, Sci. Total Environ. **32**, 103-132.

Olson J.R., Bellin J.S., Barnes D.G. (1989): Reexamination of data used for establishing toxicity euivalence factors (TEFs) for chlorinated didenzo-p-dioxins and dibenzofuranes (CDDs and CDFs), Chemosphere **18**, 371-381.

Ontiveros J.L., Clapp T.L., Kosson D.S. (1989): Physical properties and chemical species distributions within municipal waste combuster ashes, Environ. Prog. **8**, 3, 200-206.

Rachwalsky U. (1989): Untersuchung zur Verflüchtigung von Schwermetallen bei der Abfallverbrennung mit Sauerstoff, Dissertation, KFA Jülich.

Rappe C. (1993): Sources of exposure, environmental concentration and exposure assessmert of PCDD's and PCDF's, Chemosphere **27**, 211-225.

Rappe C., Swanson S.E., Glas B., Kringstad K.P., de Sousa P. Abe Z. (1989): Formation of PCDD's and PCDF's by the chlorination of water, Chemosphere **19**, 1875-1880.

Reimann D.O. (1995): Rückstände und Reststoffe aus Rauchgasreinigungsanlagen, Umwelt **25**, 5/6, 212-217.

Reimann D.O., Hämmerli H. (1995): Verbrennungstechnik für Abfälle in Theorie und Praxis, Schriftenreihe Umweltschutz, Bamberg, 247.

Rempe A., Rodewald G. (1985): Brandlehre, Verl. W. Kohlhammer, Stuttgart,.

Rippen G. (1991): Handbuch der Umweltchemikalien, Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften, ecomed, Landsberg, 13. Erg. Lfg.10/91.

Ritterbusch J. (1993): Untersuchung zum Verbleib und zur Dekontamination polyhalogenierter Dibenzo-p-dioxine und -furane in Abfallproben eines umweltanalytischen Labors, Diplomarbeit, Tu Braunschweig.

Rolfes J., Anderson, J.T. (1997): Selective Detektion von aromatischen Schwefelheterocyclen, GIT- Labor-Fachzeitschrift **1**, 16-21.

Ruokojärvi P., Aatamila M., Ruuskanen J. (1999): Toxic chlorinated polyaromatic hydrocarbons in simulated house fires, Chemosphere **41**, 825-828.

Schnelle J., Jänsch T., Wolf K., Gebefügi I., Kettrup A. (1995): Particle size-dependent concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in the outdoor air, Chemosphere **31**, 3119-3127.

Seeger P.G. (1987): Chemie und Physik des Brandes: Verband der Chemischen Industrie: Brände und ihre Vermeidung, **1**, 16-21.

Stuart B.J., Kosson D.S. (1994): Characterisation of municipal waste combustion air pollution control residues as a function of particle size, Combust. Sci. Technol. **101**, 527-548.

Tauber C. (1988): Spurenelemente in Flugaschen, 1. Aufl., Verl. TÜV Rheinland, Köln, 102-122.

Troitsch J. (1982): Brandverhalten von Kunststoffen, 1. Aufl., Carl Hanser Verl., München, 11-15.

Tuppurainen K., Halonen I., Ruokojärvi P., Tarhanen J., Ruuskanen J. (1998): Formation of PCDDs and PCDFs in municipal waste incineration and its inhibition mechanisms: a review, Chemosphere **36**, 1493-1511.

van Zorge J.A., van Wijen J.H., Theelen R.M. C., Olie K., van den Berg M. (1989): Assessment of the toxicity of mixtures of halogenated dibenzo-p-dioxins and dibenzofuranes by the use of toxicity equivalent factors (TEF), Chemosphere **19**, 1881-1895.

Vehlow J., Rittmeyer C., Vogg H., Mark F., Kayen H. (1994): Einfluß von Kunststoffen auf die Qualität der Restmüllverbrennung, GVC-Symposium Abfallwirtschaft, Würzburg 17.-19. Oktober, Reprints 203.

VDI, Verein deutscher Ingenieure (1990): VDI-Richtlinie 3499, Messen von polychlorierten Dibenzo-dioxinen (PCDD) und Dibenzofuranen (PCDF), Filter/Kühler-Methode, Blatt 2, Entwurf (1990), Beuth Verl., Berlin, 15-17,

Verhulst D., Buekens A., Spencer P.J., Eriksson G. (1996): Thermodynamic behavior of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces, Environ. Sci. Technol. **30**, 50-56.

Vfdb Vereinigung zur Förderung des Deutschen Brandschutzes e.V. (Hrsg.) (1997): Schadstoffe bei Bränden, Vfdb-Richtlinie 10/03, VdS Schadenverhütung Verl., Köln.

Wang K.S., Chiang K.Y., Lin S.M., Yeh C.C. (1998): The partitioning and fate of heavy metals from municipal solid waste incineration plants in Taiwan, *Toxicol. Environ. Chem.* **65**, 231-239.

Weber R., Sakurai T., Hagenmaier H. (1999): Formation and Destruction of PCDD/PCDF during heat treatment of fly ash samples from fluidized bed incinerators, *Chemosphere* **38**, 2633-2642.

West R.C., Astle M.J., Beyer W.H. (1986): CRC Handbook of chemistry and physics, 66th ed. CRC Press., Boca Raton, Florida.

Wey M-Y., Chao C-Y., Yu L-J. (1996): The influence of heavy metals on PAH formation during incineration, *Toxicol. Environ. Chem.* **56**, 35-45.

WHO (1999), WHO setzt Werte für die tolerierbare tägliche Aufnahme an Dioxinen neu fest, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **47**, 313-316.

Wichmann H., Sprenger R., Wobst M., Bahadir M. (2000): Brandinduzierter Schwermetalltransport in der Gasphase - Eine Literaturstudie, *Fortschritt-Berichte VDI*, 223, Umwelttechnik, VDI Verl. GmbH, Düsseldorf.

Wichmann H., Schmidt-Nädler C., Bahadir M. (1999): Schnelle Elementanalytik zur Abschätzung von Dioxinbelastungen - ein neues Werkzeug zur Untersuchung von Brandschäden?, *UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox.* **11**, 33-37.

Wichmann H., Lorenz W., Bahadir M. (1995): Release of PCDD/F and PAH during vehicles fires in traffic tunnels, *Chemosphere* **31**, 2755-2766.

Wichmann H. (1995): Freisetzung von PCDD, PCDF und PAK bei Fahrzeugbränden in Verkehrstunnelanlagen, Dissertation TU Braunschweig.

M. Wirts, W. Lorenz, M. Bahadir (1998): Does co-combustion of PVC and other plastics lead to enhanced formation of PCDD/F, *Chemosphere* **37**, 1489-1500.

Wise S. A., Benner B. A., Byrd G.D., Chesler S. N., Rebbert R. E., Schantz M.M. (1988): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in a coal tar standard reference material, *Anal. Chem.* **60**, 887-894.

Wise S. A., Benner B. A., Byrd G.D., Chesler S. N., Hilpert L.R., May W.E. (1986): Characterization of the polycyclic aromatic hydrocarbons from two standard reference material air particulate samples, *Anal. Chem.* **58**, 3067-3077.

Wobst M., Wichmann H., Bahadir M. (1999): Surface contamination with PASH, PAH and PCDD/F after fire accidents in private residences, *Chemosphere* **38**, 1685-1691.

Zander M. (1995): Polycyclische Aromaten, 1.Aufl., Teubner Verl., Stuttgart, 222.

Zelinski V. (1995): Entstehung und Ausbreitung polybromierter Dibenzo-p-dioxine und -furane und polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe bei Fahrzeugbränden in Verkehrstunnelanlagen, Dissertation TU Braunschweig.

Anhang

Schwermetallausbreitung in der Laborverbrennungsanlage, thermische Belastung mit Matrix**Tabelle A1:** Prozentuale Schwermetallverteilung ohne HCl-Gas Zusatz

Blei	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslsg. [%]
600°C; N ₂	100	0,04	n.n.	n.n.	n.n.
600°C; Luft	99,9	0,06	0,03	0,01	n.n.
800°C; N ₂	99,3	0,71	n.n.	0,03	n.n.
800°C; Luft	100	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cadmium					
600°C; N ₂	28,3	65,9	0,24	5,61	n.n.
600°C; Luft	93,0	6,11	0,17	0,70	n.n.
800°C; N ₂	0,84	81,4	1,16	16,6	n.n.
800°C; Luft	74,9	23,7	0,31	1,07	n.n.
Eisen					
600°C; N ₂	99,6	0,28	0,13	0,02	n.n.
600°C; Luft	99,6	0,28	0,11	0,04	n.n.
800°C; N ₂	99,6	0,25	0,11	0,04	n.n.
800°C; Luft	99,6	0,24	0,13	0,04	n.n.
Kupfer					
600°C; N ₂	100	0,02	n.n.	n.n.	n.n.
600°C; Luft	99,9	0,04	0,04	n.n.	n.n.
800°C; N ₂	99,9	0,05	0,02	n.n.	n.n.
800°C; Luft	99,9	0,05	0,02	n.n.	n.n.
Molybdän					
600°C; N ₂	100	0,02	0,02	n.n.	n.n.
600°C; Luft	99,9	0,04	0,02	n.n.	n.n.
800°C; N ₂	100	0,02	n.n.	n.n.	n.n.
800°C; Luft	100	0,02	n.n.	n.n.	n.n.
Zink					
600°C; N ₂	99,2	0,11	0,15	0,52	n.n.
600°C; Luft	99,4	0,06	0,12	0,33	n.n.
800°C; N ₂	93,9	5,44	0,11	0,53	n.n.
800°C; Luft	99,4	0,10	0,08	0,35	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A2: Prozentuale Schwermetallverteilung mit HCl-Gas Zusatz

Blei	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslsg. [%]
600°C; N ₂ +HCl	81,3	16,9	0,18	1,49	0,10
600°C; Luft+HCl	58,8	41,0	0,09	0,07	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	0,30	99,1	0,36	0,24	n.n.
800°C; Luft+HCl	0,91	98,5	0,48	0,10	n.n.
Cadmium					
600°C; N ₂ +HCl	41,7	51,1	0,60	3,03	3,55
600°C; Luft+HCl	37,5	61,7	0,19	0,64	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	0,51	96,6	1,02	1,90	n.n.
800°C; Luft+HCl	0,29	96,5	0,89	2,28	n.n.
Eisen					
600°C; N ₂ +HCl	92,1	6,22	0,18	1,44	0,02
600°C; Luft+HCl	98,6	1,11	0,17	0,10	0,03
800°C; N ₂ +HCl	10,9	88,4	0,31	0,42	n.n.
800°C; Luft+HCl	94,4	5,29	0,19	0,07	0,02
Kupfer					
600°C; N ₂ +HCl	93,9	5,18	0,09	0,63	0,23
600°C; Luft+HCl	65,2	34,6	0,09	0,16	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	52,4	47,3	0,05	0,31	n.n.
800°C; Luft+HCl	1,09	98,8	0,05	0,03	n.n.
Molybdän					
600°C; N ₂ +HCl	99,4	0,61	n.n.	n.n.	0,03
600°C; Luft+HCl	2,38	91,9	2,88	2,84	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	97,8	2,17	n.n.	n.n.	n.n.
800°C; Luft+HCl	0,93	82,5	13,3	3,22	n.n.
Zink					
600°C; N ₂ +HCl	12,0	74,7	2,97	10,2	0,11
600°C; Luft+HCl	1,70	93,7	1,13	3,40	0,03
800°C; N ₂ +HCl	1,14	93,8	1,64	3,38	n.n.
800°C; Luft+HCl	2,96	96,1	0,19	0,67	0,03

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A3: Wiederfindungsraten der Metalle bei den Versuchen mit Matrix

	Blei [%]	Cadmium [%]	Eisen [%]	Kupfer [%]	Molybdän [%]	Zink [%]
600°C; N ₂	102	81	93	91	95	93
600°C; Luft	70	88	93	93	97	95
600°C; N ₂ +HCl	113	79	90	87	93	74
600°C; Luft+HCl	87	84	58	86	64	78
800°C; N ₂	115	70	90	87	90	88
800°C; Luft	86	85	91	84	101	98
800°C; N ₂ +HCl	67	71	77	83	96	76
800°C; Luft+HCl	84	80	79	78	78	77

Schwermetallausbreitung in der Laborverbrennungsanlage, thermische Belastung ohne Matrix

Tabelle A4: Prozentuale Schwermetallverteilung ohne HCl-Gas Zusatz

Blei	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslg. [%]
800°C; N ₂	99,8	0,2	n.n.	n.n.	n.n.
800°C; Luft	100	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Cadmium					
800°C; N ₂	99,9	0,1.	n.n.	n.n.	n.n.
800°C; Luft	100	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Eisen					
800°C; N ₂	99,7	0,3	n.n.	n.n.	n.n.
800°C; Luft	99,7	0,2	0,1	n.n.	n.n.
Kupfer					
800°C; N ₂	99,6	0,4	n.n.	n.n.	n.n.
800°C; Luft	100	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Molybdän					
800°C; N ₂	100	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
800°C; Luft	100	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Zink					
800°C; N ₂	99,5	0,1	n.n.	0,4	n.n.
800°C; Luft	99,5	0,1	n.n.	0,3	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A5: Prozentuale Schwermetallverteilung mit HCl-Gas Zusatz

Blei	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslsg. [%]
600°C; N ₂ +HCl	87,5	11,9	0,1	0,5	n.n.
600°C; Luft+HCl	85,0	14,3	n.n.	0,6	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	0,1	97,5	0,5	2,0	n.n.
800°C; Luft+HCl	n.n.	96,9	0,5	2,5	n.n.
Cadmium					
600°C; N ₂ +HCl	79,6	19,4	0,1	0,9	n.n.
600°C; Luft+HCl	71,5	26,9	0,1	1,5	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	0,1	93,4	0,9	5,6	n.n.
800°C; Luft+HCl	n.n.	93,5	1,0	5,5	n.n.
Eisen					
600°C; N ₂ +HCl	97,6	2,1	0,1	0,1	n.n.
600°C; Luft+HCl	99,5	0,3	0,1	0,1	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	93,4	6,3	0,1	0,2	n.n.
800°C; Luft+HCl	96,7	2,9	0,2	0,2	n.n.
Kupfer					
600°C; N ₂ +HCl	81,5	17,3	0,1	1,1	n.n.
600°C; Luft+HCl	80,6	18,2	0,1	1,1	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	1,3	92,1	0,9	5,7	n.n.
800°C; Luft+HCl	0,5	95,1	0,8	3,6	n.n.
Molybdän					
600°C; N ₂ +HCl	1,3	73,5	5,0	20,2	n.n.
600°C; Luft+HCl	32,3	51,5	1,8	14,4	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	0,3	51,8	31,4	16,5	n.n.
800°C; Luft+HCl	0,2	62,1	10,1	27,6	n.n.
Zink					
600°C; N ₂ +HCl	10,5	82,7	0,5	6,3	n.n.
600°C; Luft+HCl	14,4	78,0	0,3	7,3	n.n.
800°C; N ₂ +HCl	1,6	91,8	1,0	5,6	n.n.
800°C; Luft+HCl	1,1	93,2	0,9	4,8	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A6: Wiederfindungsraten der Metalle bei den Versuchen ohne Matrix

	Blei [%]	Cadmium [%]	Eisen [%]	Kupfer [%]	Molybdän [%]	Zink [%]
600°C; N ₂ +HCl	71	85	80	91	56	77
600°C; Luft+HCl	88	91	86	87	54	78
800°C; N ₂	105	70	82	84	88	91
800°C; Luft	87	80	76	79	82	82
800°C; N ₂ +HCl	65	69	79	67	47	69
800°C; Luft+HCl	67	78	44	72	59	70

Untersuchung von drei Einzelementen unter ausgewählten Versuchsbedingungen

Tabelle A7: Prozentuale Verteilung einzelner Metalle unter verschiedenen Bedingungen

	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslg. [%]
Cadmium					
600°C;N ₂	30,2	65,2	0,4	4,2	n.n.
600°C;Luft+HCl	34,8	61,5	0,3	3,4	n.n.
800°C;N ₂ +HCl	0,1	93,9	0,7	5,3	n.n.
Blei					
600°C;Luft+HCl	99,6	0,1	0,3	n.n.	n.n.
800°C;Luft+HCl	77,6	18,2	0,3	3,9	n.n.
Kupfer					
600°C;Luft+HCl	15,3	79,1	0,3	5,3	n.n.
800°C;Luft	94,1	5,9	n.n.	n.n.	n.n.
800°C;N ₂ +HCl	0,1	85,9	0,8	13,2	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar

Vergleich der Schwermetallverteilung in Luft-HCl-Atmosphäre bei 600 °C bei Verwendung von:

Brandgut I: (Polyethylen : Cellulose : Quarzpulver 1:1:2 Σ 1.000 mg) und

Brandgut II: (Polystyrol : Quarzpulver 1:1 Σ 1.000 mg)

Tabelle A8: Prozentuale Verteilung der Schwermetalle in Luft-HCl-Atmosphäre bei Verwendung von PE:CE:QP (1:1:2) bzw. PS:QP (1:1)

	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslg. [%]
Blei					
PE:CE:QP	58,8	41,0	0,1	0,1	n.n.
PS:QP	78,9	20,9	0,1	0,1	n.n.
Cadmium					
PE:CE:QP	37,4	61,8	0,2	0,6	n.n.
PS:QP	64,9	34,7	0,2	0,2	n.n.
Eisen					
PE:CE:QP	98,6	1,1	0,2	0,1	n.n.
PS:QP	99,3	0,6	0,1	0,1	n.n.
Kupfer					
PE:CE:QP	65,1	34,6	0,1	0,2	n.n.
PS:QP	73,8	25,8	0,2	0,2	n.n.
Molybdän					
PE:CE:QP	2,4	91,9	2,9	2,8	n.n.
PS:QP	11,5	73,0	7,2	8,3	n.n.
Zink					
PE:CE:QP	2,4	91,9	2,9	2,8	n.n.
PS:QP	11,9	86,4	0,6	1,1	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A9: Wiederfindungsraten beim Vergleich der Brandgüter

	Blei [%]	Cadmium [%]	Eisen [%]	Kupfer [%]	Molybdän [%]	Zink [%]
PE:CE:QP	87	84	58	87	64	78
PS:QP	76	89	72	89	66	78

Versuch ohne Schwermetallzusatz zum Brandgut*PCDD/F-Analytik***Tabelle A10:** 2,3,7,8-PCDD/F- Kongenere bei der Verbrennung ohne SM-Zusatz

2,3,7,8-Kongenere	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslg. [µg/kg PS]
2,3,7,8-TeCDD	n.n.	0,218	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	n.n.	1,29	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.	1,50	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.	1,35	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.	0,835	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	n.n.	20,6	n.n.	1,17	n.n.
OCDD	n.n.	86,3	n.n.	6,32	n.n.
2,3,7,8-TeCDF	n.n.	6,59	0,695	0,962	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDF	n.n.	21,6	n.n.	2,37	n.n.
2,3,4,7,8-PeCDF	n.n.	13,9	n.n.	2,61	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDF	n.n.	74,9	n.n.	4,90	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDF	n.n.	30,5	n.n.	2,89	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.	5,72	n.n.	2,29	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n.n.	11,9	n.n.	2,17	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	n.n.	525	2,15	38,3	n.n.
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	137	0,826	11,3	n.n.
OCDF	n.n.	1.960	4,79	189	1,57
Σ I-TEQ	-	19,7	0,104	2,35	0,002

Tabelle A11: PCDD/F-Summenwerte bei der Verbrennung ohne SM-Zusatz

Homologen-Summen	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslg. [µg/kg PS]
Σ TeCDD	n.n.	18,2	n.n.	n.n.	n.n.
Σ PeCDD	n.n.	17,3	n.n.	n.n.	n.n.
Σ HxCDD	n.n.	13,9	n.n.	n.n.	n.n.
Σ HpCDD	n.n.	47,1	n.n.	3,02	n.n.
OCDD	n.n.	86,3	n.n.	6,32	n.n.
Σ TeCDF	n.n.	120	9,61	73,1	n.n.
Σ PeCDF	n.n.	173	6,32	36,7	n.n.
Σ HxCDF	n.n.	373	5,93	47,8	n.n.
Σ HpCDF	n.n.	1.000	4,65	84,0	1,14
OCDF	n.n.	1.960	4,79	189	2,25
Σ Dioxine	n.n.	183	n.n.	9,34	n.n.
Σ Furane	n.n.	3.629	31,3	430	3,39
Σ Furane / Σ Dioxine	-	19,8	-	46,1	-

n.n.: nicht nachweisbar

PAK-Analytik

Tabelle A12: PAK-Gehalte bei der Verbrennung ohne SM-Zusatz

EPA-PAK	Schiffchen [mg/kg PS]	Glaswolle [mg/kg PS]	Kühler [mg/kg PS]	Glasfaserfilter [mg/kg PS]	Absorptionslg. [mg/kg PS]	Summe [mg/kg PS]
Naphthalin	0,614	3,78	355	1.250	3.670	5.280
Acenaphthylen	n.n.	15,5	41,7	219	10,6	287
Acenaphthen	n.n.	n.n.	n.n.	11,1	n.n.	11,1
Fluoren	n.n.	118	94,4	405	3,45	620
Phenanthren	0,140	2.790	551	2.830	0,821	6.170
Anthracen	0,395	414	82,9	387	4,25	889
Fluoranthren	n.n.	470	36,8	226	n.n.	733
Pyren	n.n.	142	11,3	51,2	n.n.	204
Benz[a]anthracen	n.n.	135	9,65	44,6	n.n.	189
Chrysen	n.n.	280	18,6	85,8	n.n.	384
Benzo[b+k]fluoranthren	n.n.	190	12,9	65,3	n.n.	268
Benzo[a]pyren	n.n.	19,6	3,00	13,7	n.n.	36,3
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	n.n.	27,2	2,15	9,62	n.n.	39,0
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	85,6	6,26	32,6	n.n.	125
Benzo[g,h,i]perylen	n.n.	11,7	1,03	4,58	n.n.	17,3
Summe PAK						15.200

n.n.: nicht nachweisbar

Versuch mit Kupfer(II)oxid-Zusatz zum Brandgut

PCDD/F-Analytik

Tabelle A13: 2,3,7,8-PCDD/F- Kongenere bei der Verbrennung mit Kupfer(II)oxid

2,3,7,8-Kongenere	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslg. [µg/kg PS]
2,3,7,8-TeCDD	n.n.	1,62	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	n.n.	1,63	n.n.	1,18	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.	3,06	n.n.	1,82	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.	2,16	n.n.	1,56	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.	2,92	n.n.	1,23	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	n.n.	58,6	2,33	32,7	n.n.
OCDD	n.n.	865	25,5	402	n.n.
2,3,7,8-TeCDF	n.n.	4,03	1,28	4,20	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDF	n.n.	12,2	0,34	3,34	n.n.
2,3,4,7,8-PeCDF	n.n.	22,6	0,86	6,61	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDF	n.n.	142	2,66	39,2	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDF	n.n.	52,3	1,49	19,5	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.	14,9	1,48	6,53	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n.n.	30,4	0,63	13,1	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,40	1.450	33,4	532	n.n.
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	478	10,8	177	0,17
OCDF	5,92	16.300	564	6.470	0,33
Σ I-TEQ	0,010	54,3	1,69	19,6	0,002

Tabelle A14: PCDD/F-Summenwerte bei der Verbrennung mit Kupfer(II)oxid

Homologen-Summen	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslg. [µg/kg PS]
Σ TeCDD	n.n.	7,96	1,13	11,3	n.n.
Σ PeCDD	n.n.	12,6	n.n.	6,68	n.n.
Σ HxCDD	n.n.	16,5	n.n.	8,83	n.n.
Σ HpCDD	n.n.	102	4,78	58,8	n.n.
OCDD	n.n.	865	25,5	402	n.n.
Σ TeCDF	n.n.	102	13,6	91,7	n.n.
Σ PeCDF	n.n.	215	6,69	77,1	n.n.
Σ HxCDF	n.n.	588	18,4	215	n.n.
Σ HpCDF	0,398	2.780	61,1	1.050	0,170
OCDF	5,92	28.800	564	6.470	0,334
Σ Dioxine	n.n.	1.000	31,4	487	n.n.
Σ Furane	n.n.	32.500	664	7.910	0,50
Σ Furane / Σ Dioxine	-	32,3	21,2	16,2	-

n.n.: nicht nachweisbar

PAK-Analytik

Tabelle A15: PAK-Gehalte bei der Verbrennung mit Kupfer(II)oxid

EPA-PAK	Schiffchen [mg/kg PS]	Glaswolle [mg/kg PS]	Kühler [mg/kg PS]	Glasfaserfilter [mg/kg PS]	Absorptionslsg. [mg/kg PS]	Summe [mg/kg PS]
Naphthalin	n.n.	59,3	298	529	1.060	1.950
Acenaphthylen	n.n.	0,612	20,0	11,6	11,6	43,8
Acenaphthen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fluoren	n.n.	9,20	33,6	41,6	2,29	86,7
Phenanthren	0,187	232	233	379	14,4	858
Anthracen	n.n.	5,37	26,8	20,3	151	203
Fluoranthren	0,125	31,8	24,8	30,3	n.n.	87,1
Pyren	n.n.	1,22	9,01	3,88	n.n.	14,1
Benz[a]anthracen	n.n.	1,57	4,95	3,55	n.n.	10,1
Chrysen	n.n.	24,6	8,69	20,1	n.n.	53,4
Benzo[b+k]fluoranthren	n.n.	5,50	9,14	11,8	n.n.	26,4
Benzo[a]pyren	n.n.	1,04	0,682	2,02	n.n.	3,74
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	n.n.	0,774	1,24	1,52	n.n.	3,53
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	4,60	4,10	2,73	n.n.	11,4
Benzo[g,h,i]perylen	n.n.	2,19	0,444	0,681	n.n.	3,32
Summe PAK						3.350

n.n.: nicht nachweisbar

Versuch mit Schwermetallmischung zum Brandgut

PCDD/F-Analytik

Tabelle A16: 2,3,7,8-PCDD/F- Kongenere bei der Verbrennung mit SM-Mischung

2,3,7,8-Kongenere	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslsg. [µg/kg PS]
2,3,7,8-TeCDD	n.n.	42,8	3,47	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	n.n.	16,2	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.	12,7	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.	10,4	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.	23,7	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	n.n.	131	0,446	n.n.	n.n.
OCDD	n.n.	1.930	2,18	58,2	n.n.
2,3,7,8-TeCDF	n.n.	749	9,28	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDF	n.n.	44,8	0,895	n.n.	n.n.
2,3,4,7,8-PeCDF	n.n.	22,7	1,18	n.n.	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDF	n.n.	219	0,725	n.n.	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDF	n.n.	134	0,983	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.	64,0	n.n.	n.n.	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n.n.	91,2	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	n.n.	1.900	4,94	100	0,548
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	511	2,06	13,0	1,15
OCDF	0,300	18.500	16,7	377	7,86
Σ I-TEQ	0,0003	191	5,14	1,57	0,249

Tabelle A17: PCDD/F-Summenwerte bei der Verbrennung mit SM-Mischung

Homologen-Summen	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslsg. [µg/kg PS]
Σ TeCDD	n.n.	130	3,47	n.n.	n.n.
Σ PeCDD	n.n.	15,9	n.n.	n.n.	n.n.
Σ HxCDD	n.n.	95,9	n.n.	n.n.	n.n.
Σ HpCDD	n.n.	301	0,84	8,20	n.n.
OCDD	n.n.	1.930	2,18	58,2	n.n.
Σ TeCDF	n.n.	1.900	228	n.n.	n.n.
Σ PeCDF	n.n.	739	2,07	n.n.	n.n.
Σ HxCDF	n.n.	1.070	4,84	41,9	n.n.
Σ HpCDF	n.n.	3.300	8,11	64,2	2,04
OCDF	0,300	18.500	16,7	377	7,86
Σ Dioxine	n.n.	2.480	6,00	66,0	n.n.
Σ Furane	n.n.	25.500	259	483	9,90
Σ Furane / Σ Dioxine	-	10,3	39,9	7,26	-

n.n.: nicht nachweisbar

PAK-Analytik

Tabelle A18: PAK-Gehalte bei der Verbrennung mit SM-Mischung

EPA-PAK	Schiffchen [mg/kg PS]	Glaswolle [mg/kg PS]	Kühler [mg/kg PS]	Glasfaserfilter [mg/kg PS]	Absorptionslsg. [mg/kg PS]	Summe [mg/kg PS]
Naphthalin	n.n.	4,08	160	74,5	534	773
Acenaphthylen	n.n.	n.n.	3,34	9,06	3,13	15,5
Acenaphthen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fluoren	n.n.	8,58	555	4,69	74,0	642
Phenanthren	n.n.	84,1	156	75,3	14,0	330
Anthracen	n.n.	5,30	13,8	2,93	67,9	90,0
Fluoranthren	n.n.	21,2	15,0	10,7	0,536	47,4
Pyren	n.n.	n.n.	2,14	2,22	n.n.	4,46
Benz[a]anthracen	n.n.	1,55	2,39	0,423	n.n.	4,36
Chrysen	n.n.	14,6	3,47	2,56	n.n.	20,6
Benzo[b+k]fluoranthren	n.n.	16,1	5,36	3,71	n.n.	25,2
Benzo[a]pyren	n.n.	3,39	0,586	1,98	n.n.	5,96
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	n.n.	3,28	0,261	0,515	n.n.	4,06
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	4,09	2,47	0,490	n.n.	7,05
Benzo[g,h,i]perylen	n.n.	2,80	0,155	0,951	n.n.	3,91
Summe PAK						1.970

n.n.: nicht nachweisbar

Versuch mit zusätzlichem Quarzpulver zum Brandgut

Tabelle A19: 2,3,7,8-PCDD/F- Kongenere bei der Verbrennung mit zusätzlichem Quarzpulver

2,3,7,8-Kongenere	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslsg. [µg/kg PS]
2,3,7,8-TeCDD	n.n.	0,22	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	n.n.	1,29	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.	2,86	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.	2,01	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.	4,75	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	n.n.	36,4	n.n.	0,865	n.n.
OCDD	n.n.	135	n.n.	5,01	n.n.
2,3,7,8-TeCDF	n.n.	7,14	0,36	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDF	n.n.	40,8	n.n.	1,01	n.n.
2,3,4,7,8-PeCDF	n.n.	19,8	n.n.	0,403	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDF	n.n.	188	n.n.	3,58	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDF	n.n.	88,5	n.n.	4,89	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.	29,2	n.n.	n.n.	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n.n.	103	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	n.n.	1.150	2,06	27,3	0,498
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,094	309	1,03	6,65	n.n.
OCDF	0,601	3.320	4,93	145	2,79
Σ I-TEQ	0,002	35,9	0,072	0,835	0,008

Tabelle A20: PCDD/F-Summenwerte bei der Verbrennung mit zusätzlichem Quarzpulver

Homologen-Summen	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslsg. [µg/kg PS]
Σ TeCDD	n.n.	1,75	n.n.	n.n.	n.n.
Σ PeCDD	n.n.	2,16	n.n.	n.n.	n.n.
Σ HxCDD	n.n.	8,16	n.n.	n.n.	n.n.
Σ HpCDD	n.n.	60,3	n.n.	2,01	n.n.
OCDD	n.n.	135	n.n.	5,01	n.n.
Σ TeCDF	n.n.	166	10,7	66,1	n.n.
Σ PeCDF	n.n.	223	3,97	14,1	n.n.
Σ HxCDF	n.n.	505	4,79	26,7	n.n.
Σ HpCDF	0,094	1.430	4,20	64,5	0,498
OCDF	0,601	3.020	4,93	145	2,79
Σ Dioxine	n.n.	207	n.n.	7,01	n.n.
Σ Furane	n.n.	5.340	29,0	316	3,29
Σ Furane / Σ Dioxine	-	25,8	-	45,1	-

n.n.: nicht nachweisbar

PAK-Analytik**Tabelle A21:** PAK-Gehalte bei der Verbrennung mit zusätzlichem Quarzpulver

EPA-PAK	Schiffchen [mg/kg PS]	Glaswolle [mg/kg PS]	Kühler [mg/kg PS]	Glasfaserfilter [mg/kg PS]	Absorptionslsg. [mg/kg PS]	Summe [mg/kg PS]
Naphthalin	0,199	0,762	467	671	2.750	3.890
Acenaphthylen	n.n.	8,40	75,6	231	22,0	337
Acenaphthen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fluoren	n.n.	61,7	160	477	4,40	703
Phenanthren	0,200	1.450	792	2.980	1,50	5.220
Anthracen	n.n.	224	103	423	0,121	751
Fluoranthren	n.n.	297	80,4	349	0,810	727
Pyren	n.n.	110	22,5	110	n.n.	241
Benz[a]anthracen	n.n.	118	15,8	65,3	n.n.	199
Chrysen	n.n.	232	28,9	114	n.n.	374
Benzo[b+k]fluoranthren	n.n.	89,0	10,3	35,7	n.n.	135
Benzo[a]pyren	n.n.	26,8	3,29	17,5	n.n.	47,7
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	n.n.	33,2	3,68	14,7	n.n.	51,5
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	61,7	6,76	23,5	n.n.	91,9
Benzo[g,h,i]perylene	n.n.	16,7	2,11	7,20	n.n.	26,0
Summe PAK						12.800

n.n.: nicht nachweisbar

Versuch mit verkürzter Versuchsdauer (10 min)**Tabelle A22:** 2,3,7,8-PCDD/F- Kongenere bei der Verbrennung mit verkürzter Versuchsdauer (10 min)

2,3,7,8-Kongenere	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslg. [µg/kg PS]
2,3,7,8-TeCDD	n.n.	0,33	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	n.n.	1,27	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.	1,87	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.	1,22	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.	2,00	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	n.n.	20,1	n.n.	1,89	n.n.
OCDD	n.n.	56,4	n.n.	5,73	n.n.
2,3,7,8-TeCDF	n.n.	6,10	0,889	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDF	n.n.	34,9	n.n.	2,65	n.n.
2,3,4,7,8-PeCDF	n.n.	13,2	n.n.	2,07	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDF	n.n.	136	n.n.	8,99	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDF	n.n.	61,1	n.n.	3,18	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.	7,78	n.n.	1,09	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n.n.	35,0	n.n.	3,11	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	n.n.	495	1,75	33,2	0,31
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	153	0,923	13,8	n.n.
OCDF	0,435	1.190	4,17	96,1	1,27
Σ I-TEQ	0,0004	20,3	0,120	1,92	0,0044

Tabelle A23: PCDD/F-Summenwerte bei der Verbrennung mit verkürzter Versuchsdauer (10 min)

Homologen-Summen	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslg. [µg/kg PS]
Σ TeCDD	n.n.	3,83	n.n.	n.n.	n.n.
Σ PeCDD	n.n.	6,38	n.n.	n.n.	n.n.
Σ HxCDD	n.n.	15,2	n.n.	n.n.	n.n.
Σ HpCDD	n.n.	38,3	n.n.	4,02	n.n.
OCDD	n.n.	56,4	n.n.	5,73	n.n.
Σ TeCDF	n.n.	164,8	12,0	33,5	n.n.
Σ PeCDF	n.n.	198	6,35	18,6	n.n.
Σ HxCDF	n.n.	505	4,97	51,4	n.n.
Σ HpCDF	n.n.	993	4,91	72,7	0,308
OCDF	0,435	1.190	4,17	96,1	1,27
Σ Dioxine	n.n.	120	n.n.	9,75	n.n.
Σ Furane	n.n.	3.050	32,4	272	1,58
Σ Furane / Σ Dioxine	-	25,4	-	27,9	-

n.n.: nicht nachweisbar

PAK-Analytik**Tabelle A24:** PAK-Gehalte bei der Verbrennung mit verkürzter Versuchsdauer
(10 min)

EPA-PAK	Schiffchen [mg/kg PS]	Glaswolle [mg/kg PS]	Kühler [mg/kg PS]	Glasfaserfilter [mg/kg PS]	Absorptionslg. [mg/kg PS]	Summe [mg/kg PS]
Naphthalin	0,214	21,4	265	1.100	1.300	2.690
Acenaphthylen	n.n.	40,3	39,0	82,7	2,59	165
Acenaphthen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fluoren	n.n.	127	57,6	159	1,27	345
Phenanthren	0,609	2.400	274	1.010	0,538	3.690
Anthracen	n.n.	299	36,0	130	n.n.	465
Fluoranthren	0,108	275	22,7	92,3	0,839	391
Pyren	n.n.	91,6	7,02	22,9	0,441	122
Benz[a]anthracen	n.n.	83,4	5,55	21,2	n.n.	110
Chrysen	n.n.	119	8,37	26,3	n.n.	153
Benzo[b+k]fluoranthren	n.n.	65,3	4,26	18,3	n.n.	87,9
Benzo[a]pyren	n.n.	20,3	1,20	7,68	n.n.	29,2
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	n.n.	19,2	1,12	5,01	n.n.	25,3
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	52,1	3,37	14,7	n.n.	70,2
Benzo[g,h,i]perylen	n.n.	8,33	0,483	2,11	n.n.	10,9
Summe PAK						8.360

n.n.: nicht nachweisbar

Versuch mit verkürzter Versuchsdauer (5 min)**Tabelle A25:** 2,3,7,8-PCDD/F- Kongenere bei der Verbrennung mit verkürzter Versuchsdauer (5 min)

2,3,7,8-Kongenere	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslg. [µg/kg PS]
2,3,7,8-TeCDD	n.n.	0,41	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	n.n.	2,35	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.	3,10	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.	2,14	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.	1,84	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	n.n.	18,5	n.n.	1,59	n.n.
OCDD	n.n.	45,7	0,364	5,47	n.n.
2,3,7,8-TeCDF	n.n.	7,79	0,567	1,53	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDF	n.n.	41,8	0,968	4,00	n.n.
2,3,4,7,8-PeCDF	n.n.	15,4	0,859	3,70	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDF	n.n.	132	n.n.	8,66	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDF	n.n.	52,8	n.n.	5,45	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.	6,59	n.n.	2,62	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n.n.	19,4	n.n.	2,82	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	n.n.	429	3,20	33,9	n.n.
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	136	0,859	11,5	n.n.
OCDF	0,565	985	4,96	107	0,805
Σ I-TEQ	0,001	21,2	0,58	2,98	0,001

Tabelle A26: PCDD/F-Summenwerte bei der Verbrennung mit verkürzter Versuchsdauer (5 min)

Homologen-Summen	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslg. [µg/kg PS]
Σ TeCDD	n.n.	18,5	n.n.	n.n.	n.n.
Σ PeCDD	n.n.	22,3	n.n.	n.n.	n.n.
Σ HxCDD	n.n.	25,3	n.n.	n.n.	n.n.
Σ HpCDD	n.n.	37,6	n.n.	3,50	n.n.
OCDD	n.n.	45,7	0,364	5,47	n.n.
Σ TeCDF	n.n.	271	12,5	67,3	n.n.
Σ PeCDF	n.n.	280	7,00	35,8	n.n.
Σ HxCDF	n.n.	530	7,28	42,9	n.n.
Σ HpCDF	n.n.	884	6,36	69,0	n.n.
OCDF	0,56	985	4,96	107	0,805
Σ Dioxine	n.n.	149	0,364	8,97	n.n.
Σ Furane	n.n.	2.950	38,1	322	0,805
Σ Furane / Σ Dioxine	-	19,8	105	35,9	-

n.n.: nicht nachweisbar

PAK-Analytik**Tabelle A27:** PAK-Gehalte bei der Verbrennung mit verkürzter Versuchsdauer
(5 min)

EPA-PAK	Schiffchen [mg/kg PS]	Glaswolle [mg/kg PS]	Kühler [mg/kg PS]	Glasfaserfilter [mg/kg PS]	Absorptionslsg. [mg/kg PS]	Summe [mg/kg PS]
Naphthalin	0,327	69,7	854	1.740	421	3.090
Acenaphthylen	n.n.	57,1	47,5	149	n.n.	254
Acenaphthen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fluoren	n.n.	151	66,2	185	n.n.	402
Phenanthren	1,08	2.660	455	1.470	0,533	4.590
Anthracen	n.n.	370	65,7	199	n.n.	635
Fluoranthren	0,129	281	46,3	149	0,727	477
Pyren	n.n.	87,1	18,0	40,5	0,403	146
Benz[a]anthracen	n.n.	73,3	13,3	31,7	n.n.	118
Chrysen	n.n.	112	20,5	40,5	n.n.	173
Benzo[b+k]fluoranthren	n.n.	58,3	9,97	26,0	n.n.	94,3
Benzo[a]pyren	n.n.	18,3	2,67	9,23	n.n.	30,2
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	n.n.	16,5	3,02	8,67	n.n.	28,2
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	48,8	9,48	23,0	n.n.	81,3
Benzo[g,h,i]perylene	n.n.	7,07	1,21	3,50	n.n.	11,8
Summe PAK						10.100

n.n.: nicht nachweisbar

Versuch mit einem Volumenstrom von 2 L/min**Tabelle A28:** 2,3,7,8-PCDD/F- Kongenere bei der Verbrennung mit verändertem Volumenstrom (2 L/min)

2,3,7,8-Kongenere	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslg. [µg/kg PS]
2,3,7,8-TeCDD	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.	1,67	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.	0,73	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.	0,72	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	n.n.	14,5	n.n.	1,72	n.n.
OCDD	n.n.	71,4	0,894	2,50	n.n.
2,3,7,8-TeCDF	n.n.	2,42	0,633	10,4	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDF	n.n.	20,1	1,46	12,9	n.n.
2,3,4,7,8-PeCDF	n.n.	9,69	n.n.	9,40	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDF	n.n.	103	2,30	28,6	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDF	n.n.	42,1	5,11	12,3	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.	17,5	0,634	7,00	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n.n.	36,1	1,31	8,47	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	n.n.	405	10,5	57,4	n.n.
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	132	4,14	14,7	n.n.
OCDF	0,462	1.330	17,8	58,6	n.n.
Σ I-TEQ	0,005	15,1	0,39	7,74	-

Tabelle A29: PCDD/F-Summenwerte bei der Verbrennung mit verändertem Volumenstrom (2 L/min)

Homologen-Summen	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslg. [µg/kg PS]
Σ TeCDD	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ PeCDD	n.n.	3,26	n.n.	n.n.	n.n.
Σ HxCDD	n.n.	9,33	n.n.	n.n.	n.n.
Σ HpCDD	n.n.	27,6	n.n.	4,99	n.n.
OCDD	n.n.	71,4	0,89	2,50	n.n.
Σ TeCDF	n.n.	97,8	15,3	207	n.n.
Σ PeCDF	n.n.	145	5,89	110	n.n.
Σ HxCDF	n.n.	386	10,7	134	n.n.
Σ HpCDF	n.n.	793	20,0	123	n.n.
OCDF	0,462	1.330	17,8	58,6	n.n.
Σ Dioxine	n.n.	112	0,89	7,49	n.n.
Σ Furane	n.n.	2.750	69,7	633	n.n.
Σ Furane / Σ Dioxine	-	24,7	78,0	84,5	-

n.n.: nicht nachweisbar

PAK-Analytik**Tabelle A30:** PAK-Gehalte bei der Verbrennung mit verändertem Volumenstrom
(2 L/min)

EPA-PAK	Schiffchen [mg/kg PS]	Glaswolle [mg/kg PS]	Kühler [mg/kg PS]	Glasfaserfilter [mg/kg PS]	Absorptionslsg. [mg/kg PS]	Summe [mg/kg PS]
Naphthalin	0,183	3,63	154	123	4.390	4.670
Acenaphthylen	n.n.	2,99	39,1	315	84,5	442
Acenaphthen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fluoren	n.n.	19,6	88,6	567	25,5	701
Phenanthren	0,385	297	676	3.760	10,7	4.740
Anthracen	n.n.	45,7	75,4	540	n.n.	661
Fluoranthren	0,140	82,9	82,2	656	n.n.	821
Pyren	n.n.	35,5	31,7	171	n.n.	238
Benz[a]anthracen	n.n.	60,2	20,5	107	n.n.	188
Chrysen	n.n.	92,4	31,3	168	n.n.	291
Benzo[b+k]fluoranthren	n.n.	152	14,4	77,9	n.n.	245
Benzo[a]pyren	n.n.	27,5	1,72	15,9	n.n.	45,1
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	n.n.	36,8	1,33	7,72	n.n.	45,8
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	61,5	2,25	14,4	n.n.	78,1
Benzo[g,h,i]perylene	n.n.	18,2	0,552	3,49	n.n.	22,2
Summe PAK						13.200

n.n.: nicht nachweisbar

Prozentuale Verteilung der PCDF und PAK unter den verschiedenen Versuchsbedingungen

Tabelle A31: Prozentuale PCDF-Verteilung bei der Verbrennung ohne SM-Zusatz

Σ PCDF	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslg. [%]
Σ TeCDF	-	59,3	4,73	36,0	-
Σ PeCDF	-	80,1	2,92	17,0	-
Σ HxCDF	-	87,4	1,39	11,2	-
Σ HpCDF	-	91,8	0,43	7,70	0,21
OCDF	-	90,9	0,22	8,74	0,09

Tabelle A32: Prozentuale PAK-Verteilung bei der Verbrennung ohne SM-Zusatz

EPA-PAK	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslg. [%]
Naphthalin	0,01	0,07	6,70	23,7	69,5
Acenaphthylen	-	5,39	14,5	76,4	3,69
Acenaphthen	-	-	-	100	-
Fluoren	-	19,0	15,2	65,2	0,56
Phenanthren	-	45,2	8,93	45,9	0,01
Anthracen	0,04	46,6	9,33	43,6	0,48
Fluoranthren	-	64,1	5,02	30,8	-
Pyren	-	69,4	5,52	25,1	-
Benz[a]anthracen	-	71,4	5,09	23,6	-
Chrysen	-	72,8	4,85	22,3	-
Benzo[b+k]fluoranthren	-	70,9	4,80	24,4	-
Benzo[a]pyren	-	54,0	8,28	37,7	-
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	-	69,8	5,51	24,7	-
Dibenz[a,h]anthracen	-	68,8	5,03	26,2	-
Benzo[g,h,i]perylene	-	67,6	5,95	26,5	-

Tabelle A33: Prozentuale PCDF-Verteilung bei der Verbrennung mit Kupfer(II)oxid

Σ PCDF	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslsg. [%]
Σ TeCDF	-	49,3	6,56	44,2	-
Σ PeCDF	-	71,9	2,24	25,8	-
Σ HxCDF	-	71,6	2,23	26,2	-
Σ HpCDF	0,01	71,4	1,57	27,0	-
OCDF	0,02	80,3	1,58	18,1	-

Tabelle A34: Prozentuale PAK-Verteilung bei der Verbrennung mit Kupfer(II)oxid

EPA-PAK	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslsg. [%]
Naphthalin	-	3,05	15,3	27,1	54,5
Acenaphthylen	-	1,40	45,6	26,4	26,6
Acenaphthen	-	-	-	-	-
Fluoren	-	10,6	38,8	48,0	2,64
Phenanthren	0,02	27,0	27,2	44,1	1,68
Anthracen	-	2,64	13,2	9,96	74,2
Fluoranthren	0,14	36,6	28,5	34,8	-
Pyren	-	8,65	63,9	27,5	-
Benz[a]anthracen	-	15,6	49,2	35,3	-
Chrysen	-	46,0	16,3	37,7	-
Benzo[b+k]fluoranthren	-	20,8	34,6	44,6	-
Benzo[a]pyren	-	27,7	18,2	54,1	-
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	-	21,9	35,2	43,0	-
Dibenz[a,h]anthracen	-	40,2	35,8	23,9	-
Benzo[g,h,i]perylene	-	66,1	13,4	20,5	-

Tabelle A35: Prozentuale PCDF-Verteilung bei der Verbrennung mit SM-Mischung

Σ PCDF	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslsg. [%]
Σ TeCDF	-	89,3	10,7	-	-
Σ PeCDF	-	99,7	0,28	-	-
Σ HxCDF	-	95,8	0,43	3,76	-
Σ HpCDF	-	97,8	0,24	1,90	0,06
OCDF	-	97,9	0,09	1,99	0,04

Tabelle A36: Prozentuale PAK-Verteilung bei der Verbrennung mit SM-Mischung

EPA-PAK	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslsg. [%]
Naphthalin	-	0,53	20,7	9,64	69,1
Acenaphthylen	-	-	21,5	58,3	20,2
Acenaphthen	-	-	-	-	-
Fluoren	-	1,34	86,4	0,73	11,5
Phenanthren	-	25,5	47,4	22,8	4,23
Anthracen	-	5,89	15,4	3,26	75,5
Fluoranthren	-	44,6	31,7	22,5	1,13
Pyren	-	-	49,2	50,8	-
Benz[a]anthracen	-	35,5	54,8	9,71	-
Chrysen	-	70,8	16,8	12,4	-
Benzo[b+k]fluoranthren	-	64,0	21,3	14,8	-
Benzo[a]pyren	-	56,9	9,82	33,3	-
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	-	80,9	6,44	12,7	-
Dibenz[a,h]anthracen	-	58,0	35,0	6,95	-
Benzo[g,h,i]perylene	-	71,7	3,96	24,4	-

Tabelle A37: Prozentuale PCDF-Verteilung bei der Verbrennung mit zusätzlichem Quarzpulver

Σ PCDF	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslg. [%]
Σ TeCDF	-	68,4	4,40	27,2	-
Σ PeCDF	-	92,5	1,65	5,83	-
Σ HxCDF	-	94,1	0,89	4,97	-
Σ HpCDF	0,01	95,4	0,28	4,31	0,03
OCDF	0,02	95,6	0,14	4,17	0,08

Tabelle A38: Prozentuale PAK-Verteilung bei der Verbrennung mit zusätzlichem Quarzpulver

EPA-PAK	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslg. [%]
Naphthalin	0,01	0,02	12,0	17,3	70,7
Acenaphthylen	-	2,49	22,4	68,6	6,52
Acenaphthen	-	-	-	-	-
Fluoren	-	8,79	22,7	67,8	0,63
Phenanthren	-	27,7	15,2	57,1	0,03
Anthracen	-	29,8	13,8	56,4	0,02
Fluoranthren	-	40,9	11,1	48,0	0,11
Pyren	-	45,5	9,32	45,2	-
Benz[a]anthracen	-	59,4	7,91	32,7	-
Chrysen	-	61,9	7,73	30,4	-
Benzo[b+k]fluoranthren	-	65,9	7,65	26,5	-
Benzo[a]pyren	-	56,3	6,91	36,8	-
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	-	64,4	7,14	28,5	-
Dibenz[a,h]anthracen	-	67,1	7,35	25,5	-
Benzo[g,h,i]perylen	-	64,2	8,13	27,7	-

Tabelle A39: Prozentuale PCDF-Verteilung bei der Verbrennung mit verkürzter Versuchsdauer (10 min)

Σ PCDF	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslg. [%]
Σ TeCDF	-	78,4	5,70	15,9	-
Σ PeCDF	-	88,8	2,85	8,36	-
Σ HxCDF	-	90,0	0,89	9,15	-
Σ HpCDF	-	92,7	0,46	6,79	0,03
OCDF	0,03	92,1	0,32	7,45	0,10

Tabelle A40: Prozentuale PAK-Verteilung bei der Verbrennung mit verkürzter Versuchsdauer (10 min)

EPA-PAK	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslg. [%]
Naphthalin	0,01	0,86	10,6	44,1	52,30
Acenaphthylen	-	24,50	23,7	50,2	1,57
Acenaphthen	-	-	-	-	-
Fluoren	-	36,9	16,7	46,1	0,37
Phenanthren	0,02	65,1	7,43	27,5	0,01
Anthracen	-	64,2	7,75	28,0	-
Fluoranthren	0,03	70,3	5,82	23,6	0,21
Pyren	-	75,1	5,75	18,8	0,36
Benz[a]anthracen	-	75,7	5,04	19,2	-
Chrysen	-	77,4	5,46	17,2	-
Benzo[b+k]fluoranthren	-	74,3	4,85	20,9	-
Benzo[a]pyren	-	69,6	4,10	26,3	-
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	-	75,8	4,41	19,8	-
Dibenz[a,h]anthracen	-	74,2	4,80	21,0	-
Benzo[g,h,i]perylene	-	76,3	4,42	19,3	-

Tabelle A41: Prozentuale PCDF-Verteilung bei der Verbrennung mit verkürzter Versuchsdauer (5 min)

Σ PCDF	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslsg. [%]
Σ TeCDF	-	77,2	3,58	19,2	-
Σ PeCDF	-	86,7	2,17	11,1	-
Σ HxCDF	-	91,4	1,25	7,38	-
Σ HpCDF	-	92,1	0,66	7,20	-
OCDF	0,05	89,7	0,45	9,71	0,07

Tabelle A42: Prozentuale PAK-Verteilung bei der Verbrennung mit verkürzter Versuchsdauer (5 min)

EPA-PAK	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslsg. [%]
Naphthalin	0,01	2,26	27,7	56,4	13,6
Acenaphthylen	-	22,5	18,7	58,8	-
Acenaphthen	-	-	-	-	-
Fluoren	-	37,4	16,5	46,1	-
Phenanthren	0,02	58,0	9,93	32,1	0,01
Anthracen	-	58,3	10,4	31,4	-
Fluoranthren	0,03	58,8	9,71	31,3	0,15
Pyren	-	59,7	12,3	27,8	0,28
Benz[a]anthracen	-	61,9	11,3	26,8	-
Chrysen	-	64,8	11,8	23,4	-
Benzo[b+k]fluoranthren	-	61,8	10,6	27,6	-
Benzo[a]pyren	-	60,5	8,86	30,6	-
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	-	58,6	10,7	30,7	-
Dibenz[a,h]anthracen	-	60,0	11,7	28,3	-
Benzo[g,h,i]perylen	-	60,0	10,3	29,7	-

Tabelle A43: Prozentuale PCDF-Verteilung bei der Verbrennung mit verändertem Volumenstrom (2 L/min)

Σ PCDF	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslg. [%]
Σ TeCDF	-	30,5	4,77	64,7	-
Σ PeCDF	-	55,7	2,26	42,1	-
Σ HxCDF	-	72,7	2,02	25,3	-
Σ HpCDF	-	84,7	2,14	13,2	-
OCDF	0,03	94,5	1,26	4,16	-

Tabelle A44: Prozentuale PAK-Verteilung bei der Verbrennung mit verändertem Volumenstrom (2 L/min)

EPA-PAK	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslg. [%]
Naphthalin	-	0,08	3,30	2,64	94,0
Acenaphthylen	-	0,68	8,85	71,4	19,1
Acenaphthen	-	-	-	-	-
Fluoren	-	2,80	12,7	80,9	3,65
Phenanthren	0,01	6,27	14,3	79,2	0,23
Anthracen	-	6,92	11,4	81,7	-
Fluoranthren	0,02	10,1	10,0	79,9	-
Pyren	-	14,9	13,3	71,8	-
Benz[a]anthracen	-	32,1	10,9	57,0	-
Chrysen	-	31,7	10,7	57,6	-
Benzo[b+k]fluoranthren	-	62,3	5,90	31,8	-
Benzo[a]pyren	-	60,9	3,82	35,2	-
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	-	80,3	2,91	16,8	-
Dibenz[a,h]anthracen	-	78,7	2,89	18,4	-
Benzo[g,h,i]perylene	-	81,8	2,48	15,7	-

Wiederholungsmessungen

Tabelle A45: PCDD/F-Summenwerte bei der 2. Verbrennung ohne Zusatz
(vergl. Tabelle A11)

Homologen-Summen	Schiffchen [µg/kg PS]	Glaswolle [µg/kg PS]	Kühler [µg/kg PS]	Glasfaserfilter [µg/kg PS]	Absorptionslsg. [µg/kg PS]
Σ TeCDD	n.n.	10,1	n.n.	n.n.	n.n.
Σ PeCDD	n.n.	13,1	n.n.	n.n.	n.n.
Σ HxCDD	n.n.	12,2	n.n.	n.n.	n.n.
Σ HpCDD	n.n.	33,7	n.n.	2,72	n.n.
OCDD	n.n.	91,3	n.n.	4,80	n.n.
Σ TeCDF	n.n.	107	11,2	55,2	n.n.
Σ PeCDF	n.n.	93,6	5,67	24,1	n.n.
Σ HxCDF	n.n.	243	5,18	33,9	n.n.
Σ HpCDF	n.n.	576	4,25	55,1	1,34
OCDF		2.200	3,76	128	2,70
Σ Dioxine	n.n.	160	n.n.	7,52	n.n.
Σ Furane	n.n.	3.221	30,0	298	4.04
Σ Furane / Σ Dioxine	-	20,1	-	39,5	-

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A46: Prozentuale PCDF-Verteilung bei der 2. Verbrennung ohne SM-Zusatz (vergl. Tabelle A31)

Σ PCDF	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslsg. [%]
Σ TeCDF	-	61,8	6,44	31,8	-
Σ PeCDF	-	75,9	4,59	19,5	-*
Σ HxCDF	-	86,2	1,83	12,0	-
Σ HpCDF	-	90,5	0,67	8,65	0,21
OCDF	-	94,3	0,16	5,50	0,12

PAK-Analytik

Tabelle A47: PAK-Gehalte bei der 2. Verbrennung ohne SM-Zusatz
(vergl. Tabelle A12)

EPA-PAK	Schiffchen [mg/kg PS]	Glaswolle [mg/kg PS]	Kühler [mg/kg PS]	Glasfaserfilter [mg/kg PS]	Absorptionslsg. [mg/kg PS]	Summe [mg/kg PS]
Naphthalin	0,111	7,71	531	1.490	3.810	5.837
Acenaphthylen	n.n.	13,5	32,9	196	n.n.	243
Acenaphthen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fluoren	n.n.	90,4	85,4	361	1,89	539
Phenanthren	0,112	2.650	639	3.010	0,352	6.290
Anthracen	0,369	423	95,4	445	0,935	965
Fluoranthren	n.n.	403	39,3	197	n.n.	638
Pyren	n.n.	112	9,73	45,4	n.n.	167
Benz[a]anthracen	n.n.	115	7,90	35,4	n.n.	158
Chrysen	n.n.	224	16,1	65,9	n.n.	307
Benzo[b+k]fluoranthren	n.n.	169	11,9	51,7	n.n.	233
Benzo[a]pyren	n.n.	15,3	1,75	7,22	n.n.	24,3
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	n.n.	22,5	1,73	7,28	n.n.	31,5
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	75,8	5,93	26,5	n.n.	108
Benzo[g,h,i]perylene	n.n.	9,28	0,768	3,43	n.n.	13,5
Summe PAK						15.600

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A48: Prozentuale PAK-Verteilung bei der 2. Verbrennung ohne SM-Zusatz
(vergl. Tabelle A32)

EPA-PAK	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslsg. [%]
Naphthalin	-	0,13	9,09	25,5	65,3
Acenaphthylen	-	5,59	13,5	80,87	-
Acenaphthen	-	-	-	-	-
Fluoren	-	16,8	15,9	67,0	0,35
Phenanthren	-	42,1	10,2	47,8	0,01
Anthracen	-	43,81	9,89	46,2	0,10
Fluoranthren	-	63,1	6,15	30,8	-
Pyren	-	67,0	5,83	27,2	-
Benz[a]anthracen	-	72,7	4,99	22,4	-
Chrysen	-	73,2	5,26	21,5	-
Benzo[b+k]fluoranthren	-	72,7	5,11	22,2	-
Benzo[a]pyren	-	63,1	7,20	29,7	-
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	-	71,4	5,50	23,1	-
Dibenz[a,h]anthracen	-	70,1	5,48	24,5	-
Benzo[g,h,i]perylene	-	68,9	5,70	25,4	-

Tabelle A49: PAK-Gehalte bei der 2. Verbrennung mit Kupfer(II)oxid-Zusatz
(vergl. Tabelle A15)

EPA-PAK	Schiffchen [mg/kg PS]	Glaswolle [mg/kg PS]	Kühler [mg/kg PS]	Glasfaserfilter [mg/kg PS]	Absorptionslsg. [mg/kg PS]	Summe [mg/kg PS]
Naphthalin	0,101	26,0	248	310	1.110	1.690
Acenaphthylen	n.n.	0,697	12,09	12,0	18,4	43,2
Acenaphthen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Fluoren	n.n.	9,34	29,0	29,5	1,53	69,4
Phenanthren	0,290	264	160	237	13,4	674
Anthracen	n.n.	7,19	26,3	17,3	162	213
Fluoranthren	0,143	33,0	21,8	25,6	n.n.	80,5
Pyren	n.n.	1,49	7,58	2,26	n.n.	11,3
Benz[a]anthracen	n.n.	1,63	4,47	2,10	n.n.	8,20
Chrysen	n.n.	27,6	11,7	18,6	n.n.	58,0
Benzo[b+k]fluoranthren	n.n.	7,47	7,49	8,82	n.n.	23,8
Benzo[a]pyren	n.n.	1,28	0,760	1,58	n.n.	3,62
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	n.n.	0,934	1,44	1,20	n.n.	3,58
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	4,13	3,53	1,80	n.n.	9,47
Benzo[g,h,i]perylene	n.n.	2,24	0,600	0,538	n.n.	3,37
Summe PAK						2.890

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A50: Prozentuale PAK-Verteilung bei der 2. Verbrennung mit
Kupfer(II)oxid-Zusatz (vergl. Tabelle A34)

EPA-PAK	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslsg. [%]
Naphthalin	0,01	1,54	14,7	18,4	65,5
Acenaphthylen	-	1,61	28,0	27,7	42,7
Acenaphthen	-	-	-	-	-
Fluoren	-	13,5	41,8	42,5	2,21
Phenanthren	0,04	39,1	23,8	35,1	1,99
Anthracen	-	3,38	12,4	8,16	76,1
Fluoranthren	0,18	41,0	27,1	31,8	-
Pyren	-	13,2	66,9	19,9	-
Benz[a]anthracen	-	19,9	54,5	25,6	-
Chrysen	-	47,7	20,1	32,2	-
Benzo[b+k]fluoranthren	-	31,4	31,5	37,1	-
Benzo[a]pyren	-	35,4	21,0	43,6	-
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	-	26,1	40,3	33,6	-
Dibenz[a,h]anthracen	-	43,6	37,3	19,1	-
Benzo[g,h,i]perylene	-	66,3	17,8	16,0	-

Tabelle A51: PAK-Gehalte bei der 2. Verbrennung mit SM-Mischung
(vergl. Tabelle A18)

EPA-PAK	Schiffchen [mg/kg PS]	Glaswolle [mg/kg PS]	Kühler [mg/kg PS]	Glasfaserfilter [mg/kg PS]	Absorptionslsg. [mg/kg PS]	Summe [mg/kg PS]
Naphthalin	0,124	0,855	142	78,8	612	833,8
Acenaphthylen	n.n.	0,253	3,75	7,62	4,05	15,7
Acenaphthen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	0,0
Fluoren	0,201	5,04	252	7,03	91,3	355,9
Phenanthren	0,168	75,2	108	69,2	12,7	265,2
Anthracen	n.n.	2,58	18,1	3,56	65,6	89,9
Fluoranthen	n.n.	16,8	15,9	10,9	n.n.	43,7
Pyren	n.n.	0,401	2,33	2,40	n.n.	5,1
Benz[a]anthracen	n.n.	1,87	3,40	1,34	n.n.	6,61
Chrysen	n.n.	16,3	4,87	2,63	n.n.	23,8
Benzo[b+k]fluoranthen	n.n.	12,5	6,08	3,95	n.n.	22,5
Benzo[a]pyren	n.n.	2,84	0,652	1,44	n.n.	4,93
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	n.n.	3,11	1,08	1,65	n.n.	5,83
Dibenz[a,h]anthracen	n.n.	3,21	2,72	1,34	n.n.	7,27
Benzo[g,h,i]perylene	n.n.	2,49	0,494	1,28	n.n.	4,27
Summe PAK						1.685

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A52: Prozentuale PAK-Verteilung bei der 2. Verbrennung mit SM-Mischung
Zusatz (vergl. Tabelle A36)

EPA-PAK	Schiffchen [%]	Glaswolle [%]	Kühler [%]	Glasfaserfilter [%]	Absorptionslsg. [%]
Naphthalin	0,01	0,10	17,0	9,45	73,4
Acenaphthylen		1,62	23,9	48,7	25,8
Acenaphthen	-	-	-	-	-
Fluoren	0,06	1,42	70,9	1,98	25,7
Phenanthren	0,06	28,4	40,7	26,1	4,78
Anthracen	-	2,87	20,2	3,96	73,0
Fluoranthen	-	38,5	36,5	25,0	-
Pyren	-	7,81	45,4	46,8	-
Benz[a]anthracen	-	28,3	51,5	20,2	-
Chrysen	-	68,5	20,4	11,0	-
Benzo[b+k]fluoranthen	-	55,5	27,0	17,5	-
Benzo[a]pyren	-	57,6	13,2	29,2	-
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	-	53,2	18,4	28,3	-
Dibenz[a,h]anthracen	-	44,1	37,4	18,4	-
Benzo[g,h,i]perylene	-	58,5	11,6	30,0	-

Schwermetallanalytik, Tunnelversuchsbrände**Ford Taunus Versuchsbrand, Baumwollpassivsammler****Tabelle A53:** Elementkonzentrationen in Abhängigkeit der Entfernung zum Brandherd entgegen der Luftströmung

Entfernung	- 140 m	- 120 m	- 100 m	- 80 m	- 70 m
	Probe 1 [mg/m ²]	Probe 2 [mg/m ²]	Probe 3 [mg/m ²]	Probe 4 [mg/m ²]	Probe 5 [mg/m ²]
Cadmium	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Kobalt	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom	0,187	0,471	0,218	0,191	0,211
Kupfer	0,235	0,276	0,231	0,089	0,231
Eisen	2,94	2,837	2,63	2,47	1,16
Molybdän	n.n.	n.n.	0,107	n.n.	n.n.
Nickel	0,538	0,662	0,511	0,507	0,591
Blei	0,120	0,262	0,302	0,351	0,653
Antimon	0,107	0,116	0,236	0,178	0,271
Zink	0,413	0,382	0,156	7,10	0,0889

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A54: Elementkonzentrationen in Abhängigkeit der Entfernung zum Brandherd in Richtung der Luftströmung

Entfernung	70 m	80 m	100 m	120 m	140 m
	Probe 6 [mg/m ²]	Probe 7 [mg/m ²]	Probe 8 [mg/m ²]	Probe 9 [mg/m ²]	Probe 10 [mg/m ²]
Cadmium	0,156	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Kobalt	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom	0,258	0,131	0,173	0,227	1,80
Kupfer	0,924	0,618	0,280	0,253	0,487
Eisen	3,51	2,05	1,67	1,88	4,01
Molybdän	0,147	n.n.	n.n.	0,267	0,342
Nickel	0,773	0,498	0,520	0,836	1,05
Blei	1,83	1,09	0,876	0,729	0,898
Antimon	0,111	n.n.	n.n.	0,133	0,116
Zink	3,81	66,6	4,05	1,76	1,68

n.n.: nicht nachweisbar

U-Bahn Waggon Versuchsbrand, Baumwollpassivsammler**Tabelle A55:** Elementkonzentrationen in Abhängigkeit der Entfernung zum Brandherd entgegen der Luftströmung

Entfernung	- 140 m	- 120 m	- 100 m	- 80 m	- 70 m
	Probe 1 [mg/m ²]	Probe 2 [mg/m ²]	Probe 3 [mg/m ²]	Probe 4 [mg/m ²]	Probe 5 [mg/m ²]
Cadmium	0,369	0,540	0,442	0,480	0,244
Kobalt	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom	0,298	0,204	0,184	0,547	n.n.
Kupfer	2,13	2,75	2,00	2,427	1,62
Eisen	1,80	2,63	1,182	2,97	4,61
Molybdän	0,356	0,627	0,089	0,089	0,222
Nickel	0,849	0,693	0,564	0,373	0,831
Blei	2,38	3,60	3,03	3,973	2,50
Antimon	0,313	0,356	0,489	0,616	0,731
Zink	5,64	9,43	6,92	67,0	5,18

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A56: Elementkonzentrationen in Abhängigkeit der Entfernung zum Brandherd in Richtung der Luftströmung

Entfernung	70 m	80 m	100 m	120 m	140 m
	Probe 6 [mg/m ²]	Probe 7 [mg/m ²]	Probe 8 [mg/m ²]	Probe 9 [mg/m ²]	Probe 10 [mg/m ²]
Cadmium	2,84	2,26	1,13	0,722	1,20
Kobalt	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom	0,129	4,18	0,231	n.n.	0,218
Kupfer	9,73	7,10	4,03	2,58	3,47
Eisen	4,17	25,0	3,44	3,67	24,2
Molybdän	0,098	0,951	0,364	0,093	0,240
Nickel	n.n.	3,79	0,444	0,702	0,413
Blei	16,1	10,7	6,13	5,15	6,68
Antimon	1,48	1,13	0,469	0,531	0,569
Zink	250	724	84,8	41,3	22,6

n.n.: nicht nachweisbar

Ergebnisse der untersuchten Realbrände**Brand in der Rostockstr. 15, 38124 Braunschweig am 16.12.1998***Organische Analytik***Tabelle A57: 2,3,7,8-PCDD/F- Kongenere beim Brand in der Rostockstr. 15**

2,3,7,8-Kongenere	Probe 1 [ng/m ²]	Probe 2 [ng/m ²]	Probe 3 [ng/m ²]	Probe 4 [ng/m ²]	Probe 5 [ng/m ²]	Probe 6 [ng/m ²]	Probe 7 [ng/m ²]
2,3,7,8-TeCDD	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	15,8	1,43	13,1	n.n.	9,04	3,61	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDD	72,8	2,84	12,7	n.n.	12,6	4,45	1,35
1,2,3,6,7,8-HxCDD		8,10	85,1	1,98	43,4	13,5	2,68
1,2,3,7,8,9-HxCDD	88,4	6,76	46,4	2,01	28,6	9,69	2,00
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1.030	273	1.490	71,3	1.320	221	47,7
OCDD	8.670	1.350	6.300	370	8.140	1.520	214
2,3,7,8-TeCDF	2,26	n.n.	7,77	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDF	1,96	n.n.	5,55	n.n.	4,47	n.n.	n.n.
2,3,4,7,8-PeCDF	5,05	0,565	9,29	n.n.	3,64	0,857	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDF	6,93	0,804	7,44	n.n.	6,44	1,16	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDF	4,47	0,433	6,10	n.n.	4,41	n.n.	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDF	7,78	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	6,68	0,956	6,59	n.n.	4,46	n.n.	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	n.n.	5,90	45,7	2,14	29,1	4,80	2,13
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,733	3,20	9,75	n.n.	5,75	n.n.	0,679
OCDF	44,4	14,6	70,1	3,95	42,6	8,04	5,10
Σ I-TEQ	48,5	7,16	50,5	1,50	38,3	14,3	1,33

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A58: PCDD/F Konzentrationen beim Brand in der Rostockstr. 15

Substanz	Probe 1 [ng/m ²]	Probe 2 [ng/m ²]	Probe 3 [ng/m ²]	Probe 4 [ng/m ²]	Probe 5 [ng/m ²]	Probe 6 [ng/m ²]	Probe 7 [ng/m ²]
Σ TeCDD	6,19	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Σ PeCDD	60,2	4,89	57,5	n.n.	44,6	17,8	n.n.
Σ HxCDD	246	52,9	575	10,9	310	108	19,9
Σ HpCDD	1.030	420	2.420	107	2.190	389	80,9
OcCDD	8.670	1.350	6.300	370	8.140	1.517	214
Σ TeCDF	17,2	n.n.	70,5	n.n.	51,9	12,9	0,539
Σ PeCDF	17,8	0,707	51,3	n.n.	44,2	4,43	n.n.
Σ HxCDF	22,9	10,3	80,4	n.n.	42,0	7,52	0,524
Σ HpCDF	32,2	19,2	127	4,80	82,3	10,1	6,32
OcCDF	44,4	14,6	70,1	3,95	42,6	8,04	5,10
Σ Dioxine	10.000	1.830	9.350	488	10.700	2.030	315
Σ Furane	136	44,8	399	8,75	263	43,0	21,5
Σ Furane / Σ Dioxine	0,014	0,024	0,043	0,018	0,025	0,021	0,040

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A59: PAK-Konzentrationen beim Brand in der Rostockstr. 15

Substanz	Probe 1 [µg/m ²]	Probe 2 [µg/m ²]	Probe 3 [µg/m ²]	Probe 4 [µg/m ²]	Probe 5 [µg/m ²]	Probe 6 [µg/m ²]	Probe 7 [µg/m ²]	Summe [µg/m ²]
Naphthalin	2,34	2,08	151	3,88	219	61,2	14,7	451
Acenaphthylen	3,57	0,78	174	4,75	176	53,5	10,2	423
Acenaphthen	1,04	0,91	13,8	1,77	6,77	3,84	1,57	29,7
Fluoren	1,59	0,64	92,1	2,45	84,8	35,0	4,57	221
Phenanthren	39,1	7,19	672	21,6	742	258	23,0	(1.740)
Anthracen		1,39	118	4,74	113	53,8	4,93	(320)
Fluoranthren	35,8	5,06	300	7,72	209	120	10,0	688
Pyren	36,4	5,06	262	6,64	171	127	8,81	617
Benzo[a]anthracen	46,9	3,42	70,7	1,42	50,9	57,5	5,11	(213)
Chrysen		3,98	96,9	2,86	61,5	63,7	5,54	(257)
Benzo[b]+[k]-fluoranthren	90,7	24,8	108	5,62	52,3	87,7	11,8	381
Benzo[a]pyren	110	20,8	72,8	6,80	13,5	59,9	8,79	293
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	133	39,0	72,8	11,61	8,45	31,3	10,9	192
Dibenzo[a,h]anthracen	39,0	14,6	24,5	4,42	2,72	9,75	3,47	98,5
Benzo[g,h,i]perylene	162	68,3	88,8	16,7	8,56	36,3	17,1	398
Summe PAK	702	198	2.318	103	1.920	1.058	140	6.320

Tabelle A60: PASH-Konzentrationen beim Brand in der Rostockstr. 15

Substanz	Probe 1 [µg/m ²]	Probe 2 [µg/m ²]	Probe 3 [µg/m ²]	Probe 4 [µg/m ²]	Probe 5 [µg/m ²]	Probe 6 [µg/m ²]	Probe 7 [µg/m ²]
Benzo[b]thiophen	n.n.	n.n.	2,30	n.n.	4,97	1,71	n.n.
Dibenzothiophen + Naphtho[1,2-b]thiophen	1,05	n.n.	7,40	0,597	8,75	1,88	0,573
Naphtho[2,1-b]thiophen	n.n.	n.n.	3,14	n.n.	2,55	0,735	n.n.
Naphtho[2,3-b]thiophen	0,389	n.n.	n.n.	0,299	n.n.	0,474	n.n.
Benzo[b]naphtho[2,1-d] thiophen	n.n.	0,277	4,40	n.n.	15,6	2,27	0,420
Phenanthro[3,4-b]thiophen	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.

n.n.: nicht nachweisbar

*Anorganische Analytik***Tabelle A61:** Elementkonzentrationen beim Brand in der Rostockstr. 15

Metall	Probe 1 [mg/m ²]	Probe 2 [mg/m ²]	Probe 3 [mg/m ²]	Probe 4 [mg/m ²]	Probe 5 [mg/m ²]	Probe 6 [mg/m ²]	Probe 7 [mg/m ²]
Cadmium	0,0385	0,173	n.n.	0,0291	n.n.	0,160	0,0652
Kobalt	n.n.	n.n.	0,631	n.n.	n.n.	n.n.	n.n.
Chrom	n.n.	0,0196	0,799	n.n.	2,49	0,321	0,0354
Kupfer	0,389	2,03	1,01	0,284	5,90	3,12	0,659
Eisen	1,14	1,48	506	0,831	242	35,4	1,30
Molybdän	0,0384	0,019	1,67	0,024	0,379	0,138	0,0318
Nickel	0,0942	0,0475	1,20	0,0680	9,39	0,737	0,1220
Blei	1,92	10,4	10,3	1,54	10,2	16,1	2,92
Antimon	0,128	0,231	n.n.	0,120	n.n.	n.n.	0,260
Zink	1,27	6,35	3.434	0,94	4,84	4,70	2,31

n.n.: nicht nachweisbar

Brand in der Timmerlaher Str. 19, 38120 Braunschweig am 12.02.1999*Organische Analytik***Tabelle A62:** 2,3,7,8-PCDD/F- Kongenere beim Brand in der Timmerlaher Str. 19

2,3,7,8-Kongenere	Probe 2 [ng/m ²]	Probe 3 [ng/m ²]	Probe 5 [ng/m ²]		Probe 1 [ng/kg]	Probe 4 [ng/kg]
2,3,7,8-TeCDD	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDD	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDD	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDD	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDD	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	1,46	0,895	7,50		97,5	118
OCDD	6,24	4,13	64,7		167	292
2,3,7,8-TeCDF	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
1,2,3,7,8-PeCDF	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
2,3,4,7,8-PeCDF	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
1,2,3,4,7,8-HxCDF	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
1,2,3,6,7,8-HxCDF	n.n.	n.n.	5,22		n.n.	n.n.
1,2,3,7,8,9-HxCDF	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
2,3,4,6,7,8-HxCDF	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,371	n.n.	15,1		n.n.	75,5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	n.n.	n.n.	1,96		n.n.	n.n.
OCDF	n.n.	0,449	68,6		n.n.	107
Σ I-TEQ	0,0246	0,0135	0,602		1,14	4,52

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A63: PCDD/F-Konzentrationen beim Brand in der Timmerlaher Str. 19

Substanz	Probe 2 [ng/m ²]	Probe 3 [ng/m ²]	Probe 5 [ng/m ²]		Probe 1 [ng/kg]	Probe 4 [ng/kg]
Σ TeCDD	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
Σ PeCDD	n.n.	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
Σ HxCDD	n.n.	n.n.	18,9		n.n.	n.n.
Σ HpCDD	2,56	0,895	12,4		97,5	118
OcCDD	6,24	4,13	64,7		167	292
Σ TeCDF	n.n.	n.n.	61,9		n.n.	n.n.
Σ PeCDF	n.n.	n.n.	13,2		n.n.	n.n.
Σ HxCDF	n.n.	n.n.	62,9		n.n.	n.n.
Σ HpCDF	0,371	n.n.	50,4		n.n.	75,5
OcCDF	n.n.	0,449	68,6		n.n.	107
Σ Dioxine	8,80	5,03	96,0		264,5	410
Σ Furane	0,371	0,449	257		n.n.	183
Σ Furane / Σ Dioxine	0,042	0,089	2,68		-	0,446

n.n.: nicht nachweisbar

Tabelle A64: PAK-Konzentrationen beim Brand in der Timmerlaher Str. 19

Substanz	Probe 2 [µg/m ²]	Probe 3 [µg/m ²]	Probe 5 [µg/m ²]		Probe 1 [µg/kg]	Probe 4 [µg/kg]
Naphthalin	137	13,9	3.910		8.940	8.980
Acenaphthylen	191	31,5	1.170		2.770	4.300
Acenaphten	4,55	0,540	73,3		1.230	287
Fluoren	62,3	8,82	473		1.180	2.760
Phenanthren	489	206	1.310		8.100	9.870
Anthracen	108	45,7	263		2.360	4.270
Fluoranthren	204	153	405		3.880	3.730
Pyren	169	135	320		2.790	2.970
Benzo[a]anthracen	7,09	13,7	275		995	1.570
Chrysen	90,0	36,0	279		1.290	1.710
Benzo[b]+[k]-fluoranthren	94,7	66,2	376		1.090	1.390
Benzo[a]pyren	70,1	49,3	294		755	913
Indeno[1,2,3,c,d]pyren	61,1	40,8	267		512	579
Dibenzo[a,h]anthracen	28,1	9,83	86,5		215	258
Benzo[g,h,i]perylene	57,8	43,9	217		584	398
Summe der PAK	1.780	854	9.720		36.700	43.900

Tabelle A65: PASH-Konzentrationen beim Brand in der Timmerlaher Str. 19

Substanz	Probe 2 [µg/m ²]	Probe 3 [µg/m ²]	Probe 5 [µg/m ²]		Probe 1 [ng/kg]	Probe 4 [ng/kg]
Benzo[b]thiophen	2,13	0,591	43,1		131	133
Dibenzothiophen + Naphtho[1,2-b]thiophen	8,10	2,93	22,2		191	244
Naphtho[2,1-b]thiophen	1,71	0,708	5,30		149	189
Naphtho[2,3-b]thiophen	0,887	0,392	2,62		72,3	67,9
Benzo[b]naphtho[2,1-d] thiophen	n.n.	0,584	6,61		271	148
Phenanthro[3,4-b]thiophen	n.n.	0,612	3,53		87,0	86,3

n.n.: nicht nachweisbar

Anorganische Analytik

Tabelle A66: Elementkonzentrationen beim Brand in der Timmerlaher Str. 19

Metall	Probe 2 [mg/m ²]	Probe 3 [mg/m ²]	Probe 5 [mg/m ²]		Probe 1 [mg/kg]	Probe 4 [mg/kg]
Cadmium	2,68	0,098	n.n.		n.n.	n.n.
Kobalt	0,0121	n.n.	n.n.		n.n.	n.n.
Chrom	1,11	1,48	1,69		10,6	9,97
Kupfer	0,29	0,081	4,17		13,2	3,96
Eisen	24,4	2,48	191		154	147
Molybdän	0,027	n.n.	n.n.		6,62	n.n.
Nickel	0,213	0,0878	7,57		19,4	66,9
Blei	0,600	0,519	2,10		47,2	36,3
Antimon	0,136	0,15	n.n.		12,8	n.n.
Zink	22,7	38,5	21,4		586	56,8

n.n.: nicht nachweisbar

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Matthias Wobst
Geburtsdatum: 2. Dezember 1971
Geburtsort: Braunschweig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung

1978-1982	Grundschule Illmenaustr., Braunschweig
1982-1984	Orientierungsstufe Rothenburg, Braunschweig
1984-1988	Realschule John - F. Kennedy Platz, Braunschweig
1988-1991	Lessinggymnasium, Braunschweig
29. Mai 1991	Abitur

Wehrdienst

07.1991-06.1992 Husarenkaserne, Braunschweig

Hochschulstudium

1992-1998	Chemiestudium der Technischen Universität Braunschweig
31.10.1994	Diplomvorprüfung
20.02-09.04.1996	Hochschulpraktikum bei der Bayer AG in Monheim im Institut für Metabolismusforung und Rückstandsanalytik des Geschäftsbereichs Pflanzenschutz, Ressort Forschung
12.08-30.09.1996	Hochschulpraktikum bei der Bayer AG in Monheim im Institut für Metabolismusforung und Rückstandsanalytik des Geschäftsbereichs Pflanzenschutz, Fachgebiet Entwicklung
24.05.1998	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung Diplomarbeit: Untersuchung der Flächenbelastung nach Wohnungsbränden mit PASH, PAK, PCDD und PCDF Betreuer: Prof. Dr. mult. Dr. h.c. M. Bahadir
seit Mai 1998	Beschäftigung als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik der TU Braunschweig
seit Mai 1998	Anfertigung der Dissertationsarbeit am Institut für Ökologische Chemie und Abfallanalytik bei Prof. Dr. mult. Dr. h.c. M. Bahadir
seit Oktober 1998	Weiterbildungsstudium: „Personalentwicklung im Betrieb“
04.10.1999	Erlangung des Schwerpunktzertifikats im Rahmen des Weiterbildungsstudiums „Personalentwicklung im Betrieb“

Veröffentlichungen

Wobst M., Wichmann H., Bahadir M. (1999): Surface contamination with PASH, PAH and PCDD/F after fire accidents in private residences, Chemosphere **38**, 1685-1691.